

Strukturuntersuchung an kettensteifen Polyelektrolyten mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von
Diplom-Chemikerin
Birgit Guillaume

aus
Heilbronn am Neckar

Dekan: Prof. Dr. M. Ballauff

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Ballauff
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Nattland

Tag der mündlichen Prüfung: 11.05.2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1997 bis November 2000 am Polymer-Institut der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Ballauff danke ich für die interessante Themenstellung, für wertvolle Diskussionen und Anregungen und die Unterstützung bei der Vorbereitung von Vorträgen. Matthias Wittemann und Jürgen Blaul möchte ich für die Bereitstellung der Polyelektrolytproben und die angenehme Gesellschaft im Arbeitskreis und auf DFG-Veranstaltungen danken. Markus Deserno, Christian Holm und Thomas Hoffmann danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und die berechneten Datensätze. Bei Herrn Dr. Goerigk, Herrn Prof. Dr. Stuhmann, Peter Boesecke und Thomas Nawroth bedanke ich mich für die Unterstützung bei den ASAXS-Messungen. Herrn Dr. Eichhorn danke ich für die anregenden und aufschlußreichen Diskussionen über ASAXS, Herrn Priv. Doz. Dr. Nattland für die Bereitstellung der JUSIFA Darstellung und Herrn Dr. Eichhorn, Ines Deike, Nico Dingenouts, Elke Naujokat und meiner Mutter für die Durchsicht dieser Arbeit. Nico Dingenouts und Sabine Rosenfeldt möchte ich für die Zusammenarbeit im Röntgenlabor danken. Allen Kollegen und Kolleginnen der Arbeitskreise Ballauff und Wenz danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann Christian, der mir während meiner Doktorarbeit jederzeit hilfreich zur Seite stand. Ein letzter Dank geht an meine Eltern, die mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG	5
3	THEORIE DER RÖNTGENKLEINWINKELSTREUUNG	6
3.1	Einführung.....	6
3.2	Atomformfaktor f.....	7
3.3	Interferenz	11
3.4	Intensität.....	12
3.5	Paar-Abstands-Verteilungsfunktion.....	13
3.6	Teilchen in Bewegung.....	14
3.7	Teilchen in Lösung/ Kontrast.....	15
3.8	Guinier-Näherung.....	16
3.9	Formfaktor und Einteilchenformfaktor	17
3.9.1	Definition	17
3.9.2	Berechnung des Einteilchenformfaktors für Zylinder.....	18
3.9.3	Näherung für Zylinder.....	20
3.10	Strukturfaktor	21
4	DIE POISSON-BOLTZMANN-LÖSUNG IM RAHMEN DES ZELLMODELLS FÜR FREMDSALZFREIE LÖSUNGEN	25
4.1	Das Poisson-Boltzmann-Zellmodell	25
4.2	Gegenionenkonsensation	30
4.3	Korrelation der Gegenionen	31
5	EXPERIMENT	32
5.1	Apparatives.....	32
5.1.1	Kratky-Kompakt-Kamera.....	32
5.1.2	Detektorsystem.....	34
5.1.3	Justage	34
5.2	Messungen und Auswertung	36
5.2.1	Durchführung der Messung.....	36
5.2.2	Auswertung der experimentellen Daten	36
5.2.3	Normierung	36
5.2.4	Untergrundkorrektur.....	37
5.2.5	Entschmierung und Umrechnung auf absolute Intensitäten.....	37
5.2.6	Vergleich verschiedener Kleinwinkelsysteme	41
5.3	Fehlerbetrachtung.....	44

5.4	ASAXS.....	48
5.4.1	Beschreibung der JUSIFA/ HASYLAB Hamburg.....	48
5.4.2	Durchführung der Messung und Auswertung.....	49
5.4.3	Beschreibung der ID01/ESRF/Grenoble.....	52
5.4.4	Durchführung der Messung und Auswertung.....	53
5.5	Bestimmung des partiell spezifischen Volumens.....	55
6	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
6.1	Beschreibung der untersuchten Polyelektrolytsysteme.....	57
6.2	Vorgehensweise bei der Interpretation der Streukurven.....	60
6.3	Durchführung der Modellanpassung.....	64
6.4	SAXS-Experiment.....	66
6.4.1	Bestimmung des Fluktuationsuntergrundes	66
6.4.2	Betrachtung der Auswirkung verschiedener Parameter auf den Eiteilchenformfaktor	69
6.4.2.1	Auswirkung der Konzentration	69
6.4.2.2	Auswirkung des Ladungsparameters	72
6.4.3	Ergebnisse der Modellanpassung.....	75
6.4.3.1	Bestimmung des Fitbereiches.....	75
6.4.3.2	Ergebnisse des Datenfits	78
6.4.4	Einfluß des Makroions	83
6.4.5	Einfluß von Fremdsalz	84
6.4.6	Strukturfaktor	86
6.5	ASAXS-Experiment.....	89
6.5.1	Einführung.....	89
6.5.2	Messung an der K-Kante von Iod	90
6.5.3	Messung an der L _{III} -Kante von Iod	95
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	97

LITERATURVERZEICHNIS

ANHANG

1 Einleitung

Polyelektrolyte sind Makromoleküle, die in wässriger Lösung in hochmolekulare Makroionen und eine entsprechende Anzahl entgegengesetzt geladener, niedermolekularer Gegenionen dissoziieren [Mandel 1988].

Wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind Biopolymere wie Nucleinsäuren (DNA, RNA) oder Proteine, die grundlegende Funktionen im lebenden Organismus übernehmen. Als Nucleinsäuren erfüllen sie die Aufgabe des Trägers der Erbinformation und als Proteine steuern sie die Stoffwechselprozesse. Auch in der Technik finden natürliche und synthetische Polymere vielseitige Verwendung, z.B. bei der Veredelung von Oberflächen (Textilien, Papier, etc.), bei der Wasseraufbereitung als Flockungsmittel und in der Analytik als Ionenaustauscher. Weiterhin werden sie als funktionale Polymere in der Pharma- und Kosmetikindustrie eingesetzt, z.B. als Bindemittel in Tabletten oder als Filmbildner in Haarsprays.

Aufgrund ihrer großen Bedeutung in der Technik und der Biochemie wurden in den letzten Jahren die Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet verstärkt. Dennoch ist das Verhalten der Polyelektrolyte bis heute nicht geklärt [Mandel 1988; Förster und Schmidt 1995]. So unterscheiden sich ihre Lösungseigenschaften stark von denen neutraler Polymere.

Polyelektrolyte mit flexibler Hauptkette ändern ihre Konformation, sobald die Ionenstärke der Lösung erhöht oder erniedrigt wird [Oppermann 1988; Weill 1989; Förster und Schmidt 1995]. Bei einer Verringerung der Ionenstärke diffundieren die Gegenionen zunehmend aus dem Bereich des solvatisierten Polyelektrolytknäuels in die umgebende Lösung. Dadurch kommt es zu einer stärkeren intermolekularen Abstoßung der geladenen Gruppen und das Polymerknäuel weitet sich auf. Die an den Polymerketten fixierten Ladungen führen darüber hinaus zu einer langreichweitigeren elektrostatischen Abstoßung der Makromoleküle untereinander. Wie nun die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen quantitativ das Verhalten der Polyelektrolyte beeinflussen, ist bis heute nicht genau bekannt. Bemerkenswert für Polyelektrolyte ist, daß die interionischen Wechselwirkungen im Bereich eines Makromoleküls nicht durch Verdünnen der Lösung beliebig herabgesetzt werden können, wie es für niedermolekulare Salzlösungen möglich ist.

Um die inter- und intramolekularen Wechselwirkungsbeiträge separat betrachten zu können, wurden Systeme untersucht, bei denen die Konformation des Makromoleküls fixiert ist. Dazu eignen sich natürliche Polyelektrolyte, wie beispielsweise die DNA [van der Maarel et al. 1992; Kassapidou et al. 1997], Xanthan [Milas et al. 1995], das Ferredoxin oder das Tabak-Mosaik-Virus [Schulz et al. 1989; Maier et al. 1992], die alle eine hohe intrinsische Steifigkeit besitzen. Ihre stäbchenförmige Gestalt erhalten diese Makromoleküle durch eine Überstrukturbildung. So liegt beispielsweise die DNA unter physiologischen Bedingungen als Doppelhelix vor. Ein Nachteil dieser natürlichen Polyelektrolyte ist, daß Experimente nur bedingt möglich sind, da sie bei niedrigen Ionenstärken und hohen Temperaturen zur Denaturierung neigen [Auer und Alexandrowicz 1969]. Dies hat zur Folge, daß die Sekundärstruktur, die die Stäbchengestalt bedingt, zerstört wird.

In den letzten Jahren wurden deshalb Konzepte entwickelt, die eine Herstellung sowohl chemisch als auch thermisch beständiger und in Wasser löslicher kettensteifer Polyelektrolyte ermöglichen [Rehahn et al. 1989; Dang et al. 1993]. Mit einer neuen Syntheseroute gelang es erstmals, wasserlösliche Polyelektrolyte auf der Basis des Poly(-paraphenylens) mit flexiblen Seitenketten zu synthetisieren [Rehahn et al. 1989]. Diese Substanzklasse wird aufgrund ihres Poly(p-phenylen)-Rückgrates als steifes, stäbchenförmiges Polymer betrachtet, wobei das Maß für die Steifigkeit dieser Systeme in Lösung ihre Persistenzlänge ist. Aus molekulardynamischen Rechnungen [Farmer et al. 1983] und experimentellen Untersuchungen an Poly(p-phenylen)derivaten [Galda 1994] ergab sich ein Wert von ca. 21 nm, was deutlich über dem von flexiblen Polyelektrolyten liegt (1-2 nm).

Durch die Vorgabe der Stäbchengestalt des Makroions wird auch die theoretische Behandlung von kettensteifen Polyelektrolyten vereinfacht. Mit einer weiteren Annahme, nämlich der Unterteilung der Polyelektrolytlösung in Zellen, die alle aus gleichen Volumina bestehen und der Betrachtung von nur einer dieser Zellen, gelangt man zum zylindrischen Zellmodell [Fuoss et al. 1951]. Im Rahmen dieses Modells wurde zu Beginn der 50er Jahre die Poisson-Boltzmann-Gleichung für fremdsalzfreie Systeme gelöst [Alfrey et al. 1951; Fuoss et al. 1951; Katchalsky 1971].

Basierend auf dem Zellmodell wurde das Phänomen der Gegenionenkondensation für hochgeladene Makroionen genauer betrachtet [Manning 1969; Oosawa 1971; Le Bret und Zimm 1984]. Gegenionenkondensation tritt auf, wenn die elektrostatische Wechselwirkungsenergie eines Gegenions mit dem Makroion seine thermische Energie kT

übersteigt. Dies führt dazu, daß sich niedermolekulare Gegenionen auf der Oberfläche des hochgeladenen zylinderförmigen Makroions ansammeln, um seine Ladung zu reduzieren [Manning 1969; Oosawa 1971]. Als praktische Konsequenz daraus können thermodynamische Eigenschaften, wie beispielsweise der osmotische Koeffizient, unter der Annahme einer geringeren effektiven Ladung des Makroions berechnet werden [Katchalsky 1971; Mandel 1988].

Die Untersuchung der gesamten räumlichen Verteilung der Gegenionen, wie sie die analytische Lösung der Poisson-Boltzmann-Verteilung liefert, ist nur begrenzt mit experimentellen Methoden möglich. Der osmotische Koeffizient mißt die Zahl der Gegenionen an der Zellgrenze, läßt aber keine Aussagen über die Verteilungsfunktion zu.

Streumethoden wie beispielsweise die Röntgen- oder anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-ray Scattering/SAXS bzw. Anomalous Small Angle X-ray Scattering/ASAXS) sind dagegen sensitiv auf die Elektronendichteverteilung des untersuchten Systems. Für einen experimentell zugänglichen Streuvektorbereich q von $q=0.03 \text{ nm}^{-1}$ - 6 nm^{-1} ermöglichen sie die Untersuchung von Teilchengrößen zwischen 1 und 200 nm. Der Betrag des Streuvektors q ist dabei mit dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge des einfallenden Strahls λ verknüpft über die Beziehung $q = (4\pi / \lambda) \sin \theta$.

SAXS-Messungen zur Untersuchung der Gegenionenverteilung wurden an DNA und an zylindrischen Mizellen durchgeführt [Shih et al. 1988; Wu et al. 1988; Chang und Chen et al. 1990; Chang et al. 1991]. Aufgrund der geringen Streuintensität der DNA, bedingt durch die kleine Elektronendichte der Gegenionen (Na^+), mußten diese durch Schwermetallkationen wie Cs^+ oder Tl^+ ausgetauscht werden [Chang und Chen et al. 1990; Chang et al. 1991]. Der Streubeitrag des DNA-Rückgrats wurde jedoch nicht unabhängig von der Gesamtstreuung des Systems bestimmt. Somit wurde in diesem Fall das Problem, daß im allgemeinen die gemessene Streuintensität Beiträge aller Komponenten der Lösung enthält und somit nur Informationen über deren globale Struktur liefert, nicht gelöst.

Wenn man jedoch die räumliche Verteilung einer Komponente genauer untersuchen möchte, ist es notwendig, diese Komponente zu markieren, um sie von den anderen zu unterscheiden. Dieses Prinzip wird in der Kontrast-Variationstechnik verwendet. Unter Kontrast versteht man in diesem Zusammenhang die Elektronendichtedifferenz zwischen dem Makromolekül und seinem umgebenden Medium. Mit Hilfe der SAXS kann durch Änderung der Elektronendichte des Lösungsmittels, beispielsweise durch Zugabe von Saccharose oder Glycerin, der Kontrast verändert und die innere Struktur des Teilchens sichtbar gemacht

werden [Dingenouts und Ballauff 1993; Bolze und Hörner 1996]. Für Polyelektrolyte ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, weil damit auch die interionischen Wechselwirkungen beeinflußt werden.

Ein Vorteil der resonanten Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) ist, daß bei dieser Methode die Probe selbst nicht modifiziert werden muß. Sie nutzt die Eigenschaft aus, daß Elemente charakteristische Absorptionskanten besitzen. Variiert man die Energie des einfallenden Röntgenstrahls in der Nähe der Kante eines Elements, läßt sich der Streubeitrag eines Atoms selektiv verändern. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung wurde sie in den letzten Jahren zur Untersuchung von natürlichen Polyelektrolyten wie Proteinen oder Proteinlösungen zur Bestimmung von Teilchengrößen verwendet [Stuhrmann 1985].

2 Aufgabenstellung

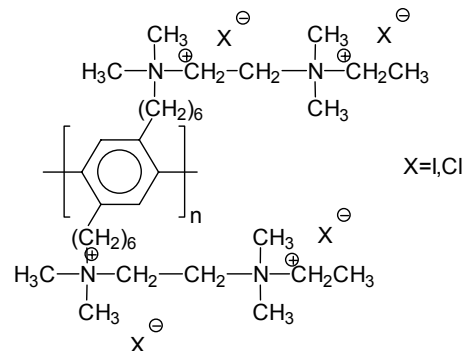


Abbildung 2.1: Beispiel eines kationischen Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(p-phenylen)s. Dargestellt ist die chemische Struktur der Wiederholungseinheit.

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Überprüfung der Gegenionenverteilung an verschiedenen kationischen kettensteifen Polyelektrolyten auf der Basis des Poly(p-phenylen)s (s. Abbildung 2.1).

Dazu sollen zunächst durch Kontrastvariation die Streubeiträge des Makroions und der Gegenionen separat ermittelt werden. Dies wird erstmals mit Hilfe von SAXS durch Kontrastvariation am Polyelektrolytmolekül selbst durchgeführt. Mit ASAXS-Messungen werden die Ergebnisse der SAXS überprüft.

In weiteren Untersuchungen mit Hilfe von SAXS soll vor allem geklärt werden, inwieweit verschiedene Größen wie das Molekulargewicht des Polyelektrolyten, die Konzentration der Lösung, die chemische Konstitution des Makroions, die Art der Gegenionen und die Ladungsdichte auf der Oberfläche des Makroions, die Gegenionenverteilung beeinflussen. Dies wird anhand von Modellrechnungen und durch den Vergleich von berechneten mit experimentellen Streukurven erfolgen.

Zusätzlich sollen die Ergebnisse der SAXS-Messungen für ein Polyelektrolytsystem mit Ergebnissen aus der Osmometrie verglichen werden [Blaul et al. 2000].

Zur Vervollständigung der Analyse soll neben der Betrachtung der intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Gegenionen und dem Makroion auch die intermolekulare Wechselwirkung untersucht werden. Dazu werden SAXS-Messungen an Polyelektrolytlösungen in Abhängigkeit der Ionenstärke durchgeführt.

3 Theorie der Röntgenkleinwinkelstreuung

3.1 Einführung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, deren Wellenlängenbereich zwischen 0.01 nm und 1 nm liegt [Kalvius 1999], was Photonenenergien zwischen ca 1 und 100 keV entspricht. Monochromatische Röntgenstrahlung wie beispielsweise aus Synchrotronquellen ($\lambda \approx 0.037 \text{ nm} - 0.43 \text{ nm}$) oder aus einer Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) Röntgenröhre wird zur Untersuchung von Makromolekülen in Lösung verwendet. Der experimentell zugängliche Streuwinkelbereich von Röntgenkleinwinkelapparaturen liegt zwischen $\theta \approx 0.02^{\circ} - 8^{\circ}$, was einem Streuvektorbereich von $q \approx 0.02 \text{ nm}^{-1} - 6 \text{ nm}^{-1}$ entspricht. Aus der Verknüpfung des Streuvektors q mit der Bragg-Beziehung $\lambda = 2d \sin \theta$ gilt für die Teilchendimension $D \approx 2\pi/q$ [Guinier und Fournet 1955]. Damit können mittels Röntgenkleinwinkelstreuung Moleküldimensionen von etwa 2 bis 200 nm erfaßt werden.

Bei Röntgenstreuung an Materie tritt Wechselwirkung der Röntgenstrahlung mit den Elektronen der Atome auf. Die exakte theoretische Behandlung der Röntgenstreuung erfolgt mit Hilfe der Quantenmechanik. In dieser Arbeit wird die enge formale Ähnlichkeit, die zwischen der Behandlung mit Hilfe der klassischen und der Quantenmechanik besteht [James 1962], genutzt und die Theorie vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus beschrieben.

In der klassischen Vorstellung bewirken elektromagnetische Wellen eine Oszillation der Elektronen in der Richtung des einfallenden elektrischen Feldes. Die Elektronen sind also oszillierende Dipole, die Strahlung emittieren. Der Streuprozess ist elastisch. Damit ist die Energie der emittierten Strahlung gleich der einfallenden Röntgenstrahlung.

Gebundene Elektronen zeigen jedoch Resonanzen bei ihren Eigenfrequenzen. Nimmt man ein Absorptionsspektrum auf, so ist bei der Resonanzfrequenz ein Sprung sichtbar, den man als Absorptionskante bezeichnet. Resonante oder anomale Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) nutzt diese Eigenschaft und wird bei Energien in der Nähe einer Absorptionskante eines Elementes durchgeführt.

Da für die resonante Röntgenkleinwinkelstreuung ein durchstimmbarer Wellenlängenbereich und eine geringe Strahldivergenz mit hoher Primärstrahlintensität benötigt wird [Stuhrmann 1985], erfolgt diese in der Regel mit Synchrotronstrahlung. Für die nichtresonante

Röntgenkleinwinkelstreuung wird üblicherweise die Intensität der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($E = 8.05 \text{ keV}$) verwendet.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und resonanten Röntgenkleinwinkelstreuung (ASAXS) für Makromoleküle in Lösung beschrieben.

3.2 Atomformfaktor f

Charakteristisch für die Streuintensität eines Atoms ist seine Streustärke oder Streulänge f , deren Herleitung in diesem Kapitel mit der klassischen Theorie der Elektrodynamik kurz beschrieben wird.

Elektronen werden im klassischen Modell als gedämpfte Dipoloszillatoren behandelt [James 1962], die verschiedene natürliche Eigenfrequenzen ω_s besitzen. Man betrachtet nun einen Oszillator der Masse m , der aus einem Elektron mit der Elementarladung e besteht. Auf diesen trifft eine elektromagnetische Welle mit der Kreisfrequenz ω , deren elektrischer Feldvektor $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[i\omega t]$ zu einem gegebenen Zeitpunkt t am Oszillator ist. Die Bewegungsgleichung des Elektrons unter Einwirkung der elektromagnetischen Welle lautet [James 1962]

$$\frac{\delta^2 \vec{x}}{\delta t^2} + k \frac{\delta \vec{x}}{\delta t} + \omega_s^2 \vec{x} = \frac{e \vec{E}_0}{m} \exp[i\omega t] \quad \text{Gleichung 3.1}$$

mit der Dämpfungskonstante k . Der elektrische Dipol wird durch die Einwirkung des elektrischen Feldes zur Quelle elektromagnetischer Strahlung mit der gleichen Frequenz. Aus der Lösung von Gleichung 3.1 erhält man die Streuamplitude A der ausgestrahlten Welle des Oszillators. Der Streufaktor f_D des schwingenden Dipols berechnet sich dann aus dem Verhältnis der Amplitude A zur Amplitude A_T eines freien Elektrons und ist gegeben durch [James 1962]

$$f_D = \frac{A}{A_T} = -\frac{\omega^2}{\omega_s^2 - \omega^2 + ik\omega} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

mit

$$A_T = -\frac{e^2}{mc^2} \vec{E}_0 \quad \text{Gleichung 3.3}$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c . Das negative Vorzeichen von A_T bedeutet, daß die entstehende Sekundärwelle gegenüber der einfallenden Welle eine Phasenverschiebung von 180° besitzt.

In Gleichung 3.2 ist für $\omega \gg \omega_s$ und für $\omega \ll \omega_s$ der Term $ik\omega$ im Nenner vernachlässigbar. Liegt jedoch die Frequenz ω der einfallenden Welle in der Nähe der Eigenfrequenz ω_s des Oszillators, muß der Term $ik\omega$ berücksichtigt werden und der Streufaktor f_D des Oszillators wird komplex. Gleichung 3.2 gilt für eine bewegte Ladung, d.h. ein Elektron. Unter Berücksichtigung aller Elektronen eines Atoms und des Terms $ik\omega$ aus Gleichung 3.2 erhält man für den Atomformfaktor f eines Atoms [James 1962]

$$f = f_0 + f' + if'' \quad \text{Gleichung 3.4}$$

f_0 beschreibt den energieunabhängigen Anteil des Atomformfaktors, der gegeben ist durch die Ordnungszahl Z des Atoms. f' und f'' sind die realen und imaginären Anteile von f und abhängig von der Energie der einfallenden Strahlung. f' und f'' sind gegeben durch [James 1962]

$$f'(\omega) = \frac{\omega_s^2(\omega^2 - \omega_s^2)}{(\omega^2 - \omega_s^2) + k^2\omega^2} \quad \text{Gleichung 3.5}$$

$$f''(\omega) = \frac{k\omega^3}{(\omega^2 - \omega_s^2) + k^2\omega^2} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

In der Nähe der Absorptionskante eines Elementes verändert sich somit die Streuamplitude und die Streuphase.

f' und f'' sind über die Kramers-Kronig-Transformation miteinander verknüpft [James 1962]

$$f'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega f''(\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)} d\omega \quad \text{Gleichung 3.7}$$

Der imaginäre Anteil f'' steht wiederum in Beziehung mit dem linearen Absorptionskoeffizienten μ . Für N oszillierende Dipole pro Volumeneinheit für eine Welle mit der Frequenz ω erhält man [James 1962]

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi e^2 N}{mc\omega} f'' \quad \text{Gleichung 3.8}$$

Damit läßt sich aus dem Absorptionsspektrum einer Probe über Gleichung 3.8 der imaginäre Anteil f'' bestimmen.

Die meisten Messungen wurden in dieser Arbeit bei der Energie der Cu K_α -Strahlung ($E=8.05$ keV) durchgeführt. In diesem Fall war die Frequenz ω der einfallenden Strahlung weit entfernt von der Eigenfrequenz eines der vorhandenen Elemente in der Probenlösung (H, C, N, O, I, Cl) und damit der energieabhängige Anteil des Atomformfaktors vernachlässigbar. Zur Verdeutlichung sind in Tabelle 3.1 die Werte für f' und f'' der oben genannten Elemente für die Energie der Cu K_α -Strahlung aufgelistet.

	f_0	f'	f''
H	1	0	0
C	6	0.016	0.009
N	7	0.028	0.018
O	8	0.045	0.032
Cl	17	0.345	0.701
I	53	-0.585	6.83

Tabelle 3.1: Werte für f_0 , f' und f'' für verschiedene chemische Elemente bei der Energie $E=8.05$ keV [Cromer und Libermann 1981].

In dieser Arbeit wurden Messungen an der K und L_{III}-Kante von Iod durchgeführt. In Abbildung 3.1 ist der Atomformfaktor für Iod graphisch dargestellt. Mit eingezeichnet sind die K-Kante, die L-Kanten und die Energie der Cu K_α-Strahlung. Der imaginäre Anteil für f'' ist bei dieser Energie größer als 1. In Kapitel 6.2 wird gezeigt, daß er dennoch für die theoretische Betrachtung vernachlässigbar ist.

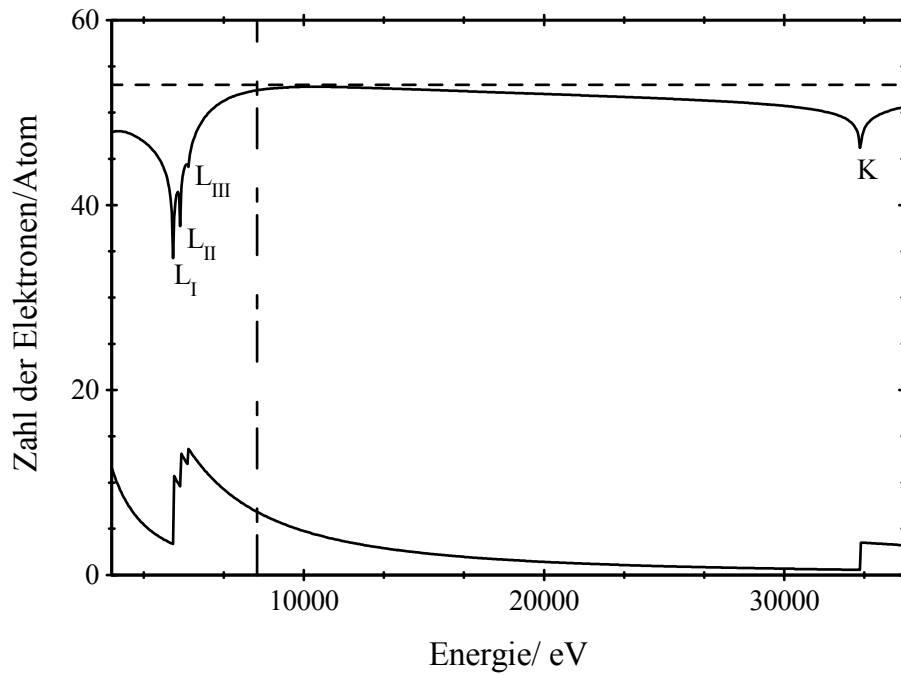


Abbildung 3.1: f' und f'' -Werte für das Element Iod bei verschiedenen Energien. Eingezeichnet sind $f_0 = 53$ e (gestrichelte Linie), $f_0 + f'$ (obere durchgezogene Linie), f'' (untere durchgezogene Linie) und die Energie der Cu K_α-Strahlung mit $E = 8.05$ keV (lang gestrichelte Linie) [Cromer und Libermann 1981].

3.3 Interferenz

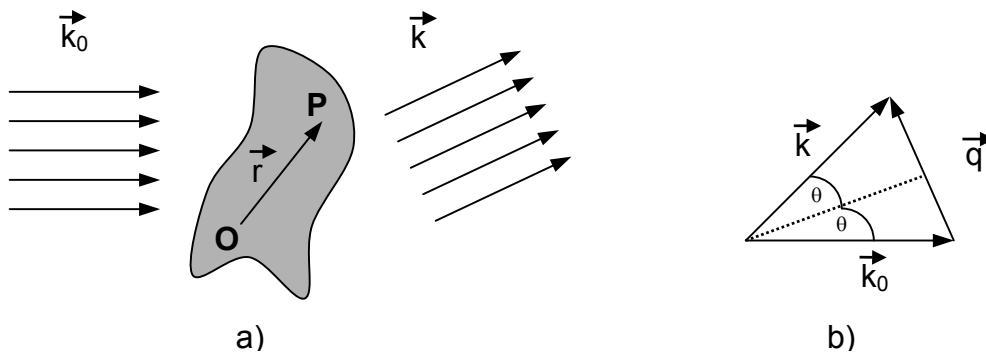


Abbildung 3.2: a) Ortsraum: Streuung an einem beliebigen Streuzentrum P bezüglich des Ursprungs O . b) Fourierraum: Darstellung des Streuvektors.

Bisher hat sich die Betrachtung nur auf ein Atom bzw. ein Elektron bezogen. Der Streuprozess erfolgt im Experiment jedoch an sehr vielen Streuzentren. Die resultierende Streuamplitude ergibt sich dann aus der Überlagerung aller von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Amplituden. Die Interferenz der einzelnen Amplituden wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Die theoretische Betrachtung der Interferenz für die Röntgenkleinwinkelstreuung geht von folgenden Voraussetzungen aus [Feigin und Svergun 1987; Cowley 1990]:

- Der Streuvorgang wird im Rahmen der Fraunhofer Näherung beschrieben, da der Abstand zwischen Quelle-Probe und Probe-Detektor groß gegen die verwendete Wellenlänge und gegen die Dimension der Probe ist.
- Inelastische Compton-Streuung wird vernachlässigt, da nur kleine Streuwinkel betrachtet werden.
- Für die Röntgenkleinwinkelstreuung gilt die 1. Bornsche Näherung.

Bei elastischer Streuung unterscheiden sich die Sekundärwellen für ein System aus freien Elektronen nur durch ihre relative Phase. Diese Phasendifferenz muß bei der Berechnung der Streuamplitude berücksichtigt werden. In Abbildung 3.2 a) sind die Größen zur Beschreibung des Streuvorgangs am Beispiel für ein Streuzentrum P mit dem Ortsvektor \vec{r} bezüglich eines frei gewählten Ursprung O gezeigt. \vec{k}_0 ist der Wellenvektor des einfallenden Strahls, \vec{k} der Wellenvektor des gestreuten Strahls, die beide den Betrag $2\pi/\lambda$ haben. Der Streuwinkel

beträgt 2θ . Die Phasendifferenz der am Streuzentrum P ausgehenden Welle bezüglich des Ursprungs 0 ist $\vec{q} \cdot \vec{r}$, wobei für den Streuvektor \vec{q} Abbildung 3.2b) gilt:

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \text{mit} \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$$

Für ein System mit einer beliebigen dreidimensionalen Dichteverteilung $\rho(\vec{r})$ erhält man die Amplitude der Streustrahlung als Fouriertransformierte der Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$, normiert auf die Streukraft eines freien Elektrons

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

3.4 Intensität

Experimentell bestimmt man nicht die Amplitude, sondern die Intensität der Streustrahlung. Diese erhält man durch Bildung des Absolutquadrats der resultierenden Amplitude $F(\vec{q})$ mit ihrer konjugiert komplexen Form $F^*(\vec{q})$ [Feigin und Svergun 1987]:

$$\hat{I}(\vec{q}) = NF(\vec{q})F^*(\vec{q}) = NI(\vec{q}) \quad \text{Gleichung 3.10}$$

mit dem Normierungsfaktor N . $I(\vec{q})$ ist die Streuintensität für ein System mit einer beliebigen Elektronendichte normiert auf die Streuintensität eines Elektrons. Die Streuintensität eines freien punktförmigen Elektrons I_T erhält man aus dem Absolutquadrat der Amplitude A_T aus Gleichung 3.3 [Laue 1969]:

$$I_T = I_P \frac{r_0^2}{d^2} \left(\frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \right) \quad \text{Gleichung 3.11}$$

mit dem klassischen Thomson Elektronenradius $r_0 = e^2/(m c^2) = 2.82 \cdot 10^{-13}$ cm, dem Abstand Probe-Detektor d , der Primärstrahlintensität I_P unter Berücksichtigung der Absorption und dem Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 \varphi)/2$ für unpolarisierte Strahlung.

In dieser Arbeit wird die Einheit der Streuintensität in e.u./nm⁻³ (e.u.=electron units) angegeben. Der Zusammenhang mit dem differentiellen Streuquerschnitt $d\Sigma / d\Omega$ in cm⁻¹ ist gegeben durch

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \cdot I_{eu}(\vec{q}) = r_e^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right) \cdot I_{eu}(\vec{q}) \quad \text{Gleichung 3.12}$$

Um die Einheit von I_{eu} in e.u./nm⁻³ aus dem klassischen Streuquerschnitt zu erhalten, teilt man durch den klassischen Streuquerschnitt eines Elektrons $d\sigma_s / d\Omega$.

3.5 Paar-Abstands-Verteilungsfunktion

Aus Gleichung 3.9 und Gleichung 3.10 erhält man für die gemessenen Intensität $I(\vec{q})$ mit der räumlichen Verteilung $\rho(\vec{r})$

$$\begin{aligned} I(\vec{q}) &= F(\vec{q})F^*(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \int \rho(\vec{r}') \exp(-i\vec{q}\vec{r}') d\vec{r}' \\ &= \int d\vec{r}' \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \exp(i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3.13}$$

mit der Definition des Vektors $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ erhält man [Feigin und Svergun 1987]

$$I(\vec{q}) = \int d\vec{r}' \int \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r} + \vec{R}) \exp[i\vec{q}\vec{R}] d\vec{R} \quad \text{Gleichung 3.14}$$

mit der klassischen Definition der Autokorrelationsfunktion oder Patterson-Funktion $P(\vec{R})$ [Feigin und Svergun 1987]

$$P(\vec{R}) = \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{R}) d\vec{r} \quad \text{Gleichung 3.15}$$

Anschaulich betrachtet ist \vec{r} der Vektor zum Objekt und \vec{R} ein Abstandsvektor innerhalb des Objekts.

3.6 Teilchen in Bewegung

Alle Betrachtungen, die bisher gemacht wurden, gelten für ruhende Teilchen. Bei der Behandlung von Teilchen in Lösung muß die Brownsche Bewegung der Teilchen mit berücksichtigt werden. Jedoch übt nur die Rotation einen Einfluss auf die Änderung der Streuamplitude aus [Guinier und Fournet 1955]. In diesem Fall wird der Winkel zwischen dem Streuvektor \vec{q} und dem Ortsvektor \vec{R} zu einem beliebigen Streuzentrum variiert. Die beobachtete Streuintensität eines Teilchens $I_o(q)$ folgt durch Mittelung über den Raumwinkel Ω

$$\begin{aligned} I_o(q) &= \frac{I}{4\pi} \int I_o(\vec{q}) d\Omega \\ &= \iint P(\vec{R}) \exp[i\vec{q}\vec{R}] d\vec{R} d\Omega \end{aligned} \quad \text{Gleichung 3.16}$$

Die Pattersonfunktion $P(\vec{R})$, gemittelt über alle Orientierungen, wird allgemein als charakteristische Funktion $\gamma(R)$ bezeichnet und ist gegeben durch [Feigin und Svergun 1987]

$$\gamma(R) = \frac{I}{4\pi} \int P(\vec{R}) d\Omega = \overline{P(\vec{R})} \quad \text{Gleichung 3.17}$$

Damit erhält man für die Streuintensität eines einzelnen Teilchens mit der maximalen Teilchendimension D [Feigin und Svergun 1987]

$$I_o(q) = 4\pi \int_0^D \gamma(R) \frac{\sin(qR)}{qR} R^2 dR \quad \text{Gleichung 3.18}$$

In Gleichung 3.17 kann die Reihenfolge der Integration vertauscht werden. Damit wird der Streuvektor \vec{q} konstant gehalten und über \vec{R} integriert. Somit ergibt sich für $\gamma(R)$ [Feigin und Svergun 1987]

$$\gamma(R) = \frac{I}{2\pi^2} \int I(q) \frac{\sin(qR)}{qR} q^2 dq \quad \text{Gleichung 3.19}$$

Für $R=0$ erhält man für $\gamma(0)$

$$\gamma(0) = \frac{I}{2\pi^2} \int I(q) q^2 dq \quad \text{Gleichung 3.20}$$

Man führt mit Hilfe von $\gamma(0)$ die Invariante Q ein, die gegeben ist durch [Porod 1952]

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \gamma(0) \quad \text{Gleichung 3.21}$$

Die Integration der Streuintensität über den reziproken Raum ergibt eine Konstante. Q ist damit unabhängig von der äußeren Form des Teilchens.

3.7 Teilchen in Lösung/ Kontrast

Bisher wurden die Streuvorgänge im Vakuum betrachtet. In Lösungen sind die Teilchen mit der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ jedoch in einem Medium mit konstanter Elektronendichte ρ_0 dispergiert. Damit trägt nur die Differenz der Elektronendichte des Teilchens gegenüber der des Mediums $\Delta\rho(\vec{r}) = (\rho(\vec{r}) - \rho_0)$ zur meßbaren Streuintensität bei. Dieser Unterschied in der Elektronendichte $\Delta\rho(\vec{r})$ wird auch als Exzeßelektronendichte oder Kontrast [Stuhrmann 1981] bezeichnet. Betrachtet man ein Makromolekül in Lösung, das aus M Atomen mehrerer Atomsorten besteht, so erhält man für seine Elektronendichte ρ_M [Elektronenzahl/Volumen]

$$\rho_M(\vec{r}) = \sum_{n=1}^M f_n n(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 3.22}$$

mit der Verteilungsfunktion der Atome $n(\vec{r})$ [Atomzahl/Volumen] und dem Atomformfaktor f [Elektronenzahl/Atom]. Daraus ergibt sich für die mittlere Exzeßelektronendichte $\Delta\bar{\rho}_M(\vec{r})$ eines Makromoleküls in Lösung

$$\Delta\bar{\rho}_M(\vec{r}) = \sum_{n=1}^M f_n n(\vec{r}) - \rho_0 \quad \text{Gleichung 3.23}$$

3.8 Guinier-Näherung

Bei Abwesenheit interpartikulärer Interferenzen kann die Streuintensität bei kleinen q -Werten für beliebige Körper durch die Guinier-Näherung beschrieben werden. [Guinier und Fournet, 1955]:

$$I(q) = \Delta \bar{\rho}_M^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{Gleichung 3.24}$$

Der Guinierradius R_g eines Teilchens entspricht dem mittleren quadratischen Schwerpunktabstand gewichtet mit der lokalen Exzeßelektronendichte. Er ist unabhängig von der äußeren Form des Teilchens. Mit dem Abstandsvektor \vec{s} zum Schwerpunkt der Elektronendichteverteilung erhält man [Feigin und Svergun, 1987]

$$R_g^2 = \frac{\int \rho(\vec{s}) s^2 d\vec{s}}{\int \rho(\vec{s}) d\vec{s}} \quad \text{Gleichung 3.25}$$

Bei einer Auftragung von $\ln(I(q))$ gegen q^2 erhält man aus der Steigung der Gerade R_g . Die Näherung ist für $R_g * q \ll 1$ allgemein gültig.

3.9 Formfaktor und Einteilchenformfaktor

3.9.1 Definition

Um das charakteristische Streuverhalten verschiedener Körper vergleichen zu können, führt man den Formfaktor $P_0(q)$ ein. Die Streuintensität des Einzelteilchens $I_0(q)$ teilt man dazu durch das Quadrat der mittleren Exzeßelektronendichte. Der Wert des Formfaktors an der Stelle $q=0$ ist somit auf 1 normiert.

$$P_0(q) = \frac{I_0(q)}{\left(\int_V \Delta \bar{\rho}_M(r) dr \right)^2} \quad \text{Gleichung 3.26}$$

Die Messungen erfolgen experimentell nicht am Einzelteilchen, sondern an einer sehr großen Anzahl von N Teilchen in einem Probenvolumen V . Bei genügend großer Verdünnung sind die Positionen der Teilchen unabhängig voneinander und die auf V normierte Streuintensität ergibt sich aus der Summe der Einteilchenformfaktoren [Feigin und Svergun, 1987].

In der Literatur [Guinier und Fournet 1955; Glatter und Kratky 1982] wird die Streuintensität auf das Probenvolumen V bezogen. Damit erhält man für ein isotropes Ensemble aus N voneinander unabhängig streuenden Makromolekülen in einem Medium mit konstanter Elektronendichte ρ_0 den allgemeinen Ausdruck

$$I(q) = \frac{N}{V} (\Delta \bar{\rho}_M)^2 P_0(q) = \frac{N}{V} I_0(q) \quad \text{Gleichung 3.27}$$

3.9.2 Berechnung des Einteilchenformfaktors für Zylinder

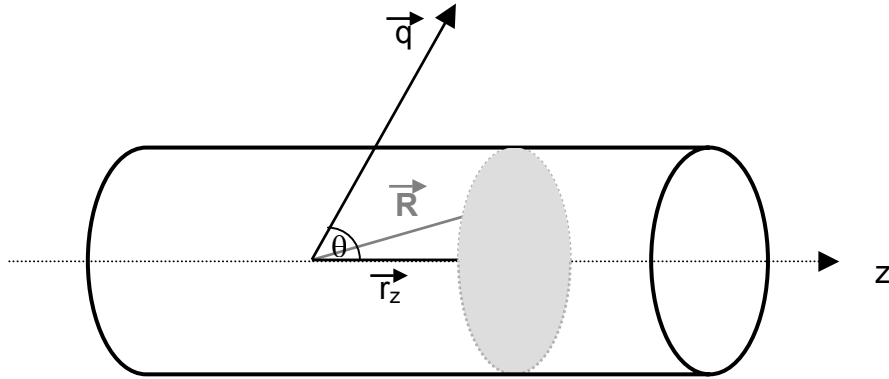


Abbildung 3.3: Darstellung der Geometrie eines Kreiszylinders.

Da in dieser Arbeit mit kettensteifen Polyelektrolyten gearbeitet wurde, deren Streuverhalten einem zylinderförmigen Objekt gleicht, wird in diesem Abschnitt die Berechnung der Streuintensität eines solchen Objekts beschrieben.

Die Dimensionen eines Kreiszylinders sind gegeben durch die Länge L entlang der Zylinderachse z und dem Radius R des Zylinderquerschnitts, der senkrecht auf z steht. Zur Berechnung der Streuamplitude wird der Vektor \vec{R} in eine radiale Komponente \vec{r}_c und eine axiale Komponente \vec{r}_z zerlegt. Der Vektor \vec{r}_c schließt mit einem beliebigen Vektor im Querschnitt des Zylinders, den Winkel φ ein. Der Streuvektor \vec{q} und die Zylinderachse z schließen den Winkel θ . Wir nehmen außerdem an, daß die Elektronendichte $\rho(\vec{r}_c)$ unabhängig ist von z . Damit wird die allgemeine Form der Streuamplitude $F(\vec{q})$ aus Gleichung 3.9 mit [Fournet 1951]

$$\vec{q}\vec{r} = qr_z \cos(\theta) + qr_c \cos(\theta) \sin(\theta) \quad \text{Gleichung 3.28}$$

zu

$$F(q, \theta) = \int_{-L/2}^{+L/2} 2\pi dr_z \int_0^{R_0} \rho(r_c) r_c dr_c \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[iqr_z \cos(\theta) + iqr_c \cos(\varphi) \sin(\theta)] d\varphi$$

Gleichung 3.29

Nach der Integration über den Winkel φ und r_z erhält man die Streuamplitude $F(q, \alpha)$ für ein zylinderförmiges Objekt mit der Orientierung α , wobei α der Kosinus des Winkels zwischen dem Streuvektor \vec{q} und der Längsachse \vec{z} des Moleküls ist (s. Abbildung 3.3)

$$\begin{aligned} F(q, \alpha) &= L \frac{\sin(q\alpha L/2)}{q\alpha L/2} \int_0^\infty \Delta\rho(r_c) J_0[qr_c(1-\alpha^2)^{1/2}] 2\pi r_c dr_c \\ &= L \frac{\sin(q\alpha L/2)}{q\alpha L/2} F_{cr}[\Delta\rho(r_c), q, \alpha] \end{aligned}$$

Gleichung 3.30

mit der Besselfunktion 0-ter Ordnung $J_0(x)$. $F(q, \alpha)$ läßt sich damit aufspalten in zwei Terme: der erste Term $F_L(q, \alpha)$ ist nur abhängig von der Längendimension des Zylinders und der zweite Term $F_{cr}(q, \alpha)$ von seiner Querschnittsdimension, die die Integration über das radiale Elektronendichteprofil enthält.

Die Streuintensität $I_o(q)$ eines Zylinders erhält man aus der Mittelung über alle Winkorientierungen bezüglich des Streuvektors \vec{q} . Sie ist gegeben durch

$$I_o(q) = \int_0^l F(q, \alpha) F^*(q, \alpha) d\alpha = \langle F(q, \alpha) F^*(q, \alpha) \rangle_\Omega$$

Gleichung 3.31

$F^*(q, \alpha)$ ist das konjugiert Komplexe der Streuamplitude des Zylinders.

3.9.3 Näherung für Zylinder

Für Teilchendimensionen, für die die Bedingung $q > 1/L$ erfüllt ist, wird nur die lokale Struktur des zylinderförmigen Objekts gemessen. In diesem Fall kann die räumliche Mittellung des längenabhängigen Terms unabhängig vom Querschnitt durchgeführt werden. Für $q \gg 2\pi L$ kann die obere Integrationsgrenze unendlich eingeführt werden und man erhält [Feigin und Svergun 1987]

$$\langle F_L(q, \alpha) \rangle = L^2 \int_0^\infty \frac{\sin(q\alpha L / 2)}{q\alpha L / 2} d\alpha = L \frac{\pi}{q} \quad \text{Gleichung 3.32}$$

Der Längenfaktor $F_L(q, \alpha)$ ist proportional zu q^{-1} . Damit wird der Abfall für einen Zylinder mit einer endlichen Querschnittsdimension nicht mit q^{-1} sondern durch den Beitrag der Querschnittsstreuung verändert. Variiert die Querschnittsverteilung nur schwach in Abhängigkeit von z , läßt sich die Berechnung des Querschnittsfaktors vereinfachen. In diesem Fall erhält man den Hauptanteil des Streubeitrages für $\alpha=0$, d.h. $\theta=90^\circ$. Dies bedeutet, daß der Streuvektor \vec{q} senkrecht auf der Längsachse z steht. Man erhält somit als Näherung für die Streuintensität eines zylinderförmigen Objekts

$$I_0(q) \approx L \frac{\pi}{q} F_{cr}^2(\Delta\rho(r_c), q, \alpha = 0) \quad \text{Gleichung 3.33}$$

Die Näherung aus Gleichung 3.33 zeigt, daß das Streuexperiment für ein zylinderförmiges Objekt direkt Informationen über die Querschnittsverteilung des Zylinders liefert.

3.10 Strukturfaktor

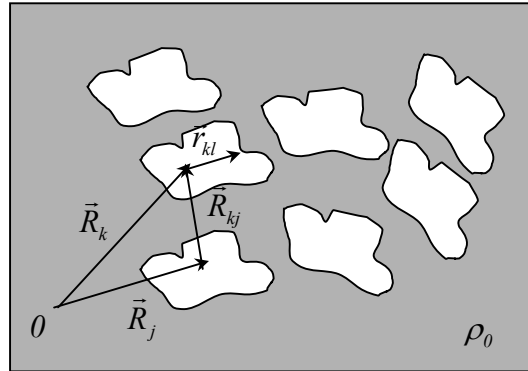


Abbildung 3.4: System von N identischen Teilchen im Probevolumen V umgeben von einem homogenen Medium mit der Elektronendichte ρ_0 .

Die bisherigen Betrachtungen galten für nicht miteinander wechselwirkende Teilchen in Lösung. Im Experiment treten auch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf. In diesem Falle können die Amplituden der einzelnen Moleküle untereinander interferieren. In Abbildung 3.4 wird ein System von N identischen Teilchen im Probevolumen V dargestellt. Die Vektoren \vec{R}_k , \vec{R}_j zeigen jeweils von einem beliebigen Ursprung 0 zum Schwerpunkt der Teilchen k bzw. j . Der Vektor \vec{r}_{kl} ist ein Vektor zum Streuzentrum n innerhalb des Teilchens k und der Vektor \vec{R}_{kj} ist der Verbindungsvektor zwischen den beiden Teilchen k und j .

Die Streuamplitude $F(\vec{q})$ dieses Systems ist dann gegeben durch [Guinier und Fournet 1955]

$$F(\vec{q}) = \sum_{k=1}^N \exp[i\vec{q}\vec{R}_k] \sum_{l=1}^M f_{kl} \cos(\vec{q}\vec{r}_{kl}) \quad \text{Gleichung 3.34}$$

Da die Wahrscheinlichkeit nicht von der absoluten Position des Teilchenpaares k und j sondern nur von der relativen Position des Teilchens k zum Teilchen j abhängig ist, führt man den Vektor \vec{R}_{kj} ein. Für die Intensität erhält man [Guinier und Fournet 1955]

$$I(\vec{q}) = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\sum_{l=1}^M f_{kl} \cos(\vec{q} \vec{r}_{kl}) \right] \left[\sum_{i=1}^M f_{ji} \cos(\vec{q} \vec{r}_{ji}) \right] \cos(\vec{q} \vec{R}_{kj}) \quad \text{Gleichung 3.35}$$

Aus der entstehenden Doppelsumme kann man nun die Terme mit $k=j$ ausklammern. Diese entsprechen der Streuintensität I_0 eines einzelnen Teilchens multipliziert mit der durchschnittlichen Teilchenzahl N . Ersetzt man außerdem die Summation über die Streuzentren innerhalb eines Teilchens durch die Streuamplitude für ein einzelnes Teilchen, so erhält man für die Streuintensität eines beliebigen Teilchens [Guinier und Fournet 1955]

$$I(\vec{q}) = N \sum_i F_i^2(\vec{q}) + \sum_{k=1}^N \sum_{j \neq k}^N F_k(\vec{q}) F_j^*(\vec{q}) \cos[\vec{q} \vec{R}_{kj}] \quad \text{Gleichung 3.36}$$

Die Streuintensität $I(q)$ erhält man aus Gleichung 3.36 nach der Mittelung über den Raumwinkel Ω . Somit ergibt sich für $I(q)$ unter Berücksichtigung von Gleichung 3.27

$$I(q) = \frac{N}{V} I_0(q) S(q) \quad \text{Gleichung 3.37}$$

Gleichung 3.37 ist für monodisperse, kugelsymmetrische Systeme streng gültig [Guinier und Fournet 1955]. Für verdünnte Lösungen, bestehend aus zylinderförmigen Systemen, für die eine Orientierungskorrelation vernachlässigt werden kann, ist sie in guter Näherung anwendbar [Maier et al. 1992; Förster und Schmidt 1995].

Zur Berechnung des Strukturfaktors $S(q)$ führt man die Paarkorrelationsfunktion $g(R)$ ein [Hansen und Mc Donald 1986]. Dabei ist $4\pi R^2 g(R) dR$ die Wahrscheinlichkeit, im Abstand R von einem beliebigen Teilchen ein weiteres zu finden. Die Wahrscheinlichkeit ist unabhängig von der Orientierung des Vektors \vec{R}_{kj} , da ein isotropes Medium vorliegt. Damit erhält man das klassische Ergebnis von Zernicke und Prins [1927] und Debye und Menke [1930]

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g(R) - 1] \frac{\sin(qR)}{qR} R^2 dR \quad \text{Gleichung 3.38}$$

Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion $g(R)$ erfolgt mit Hilfe der statistischen Mechanik im Rahmen der Theorie der niedermolekularen Flüssigkeiten. Hierbei wird das Lösungsmittel als strukturlose Umgebung betrachtet. Mit Hilfe der Ornstein-Zernicke-Integralgleichung [Hansen und Mc Donald 1986] wird die totale Korrelationsfunktion $h(R_{ij}) = g(R) - 1$ mit der direkten Korrelationsfunktion $c(r_{ij})$ verknüpft.

$$h(R_{12}) = c(R_{12}) + \frac{N}{V} \int_V h(R_{13}) \cdot c(R_{23}) d\vec{R}^3 \quad \text{Gleichung 3.39}$$

Zur Lösung dieser Integralgleichung benötigt man neben der Annahme eines Paarpotentials $U(r)$ eine zusätzliche Bedingung, die eine Verbindung zwischen der direkten Korrelationsfunktion und $U(r)$ herstellt. Diese Näherungen werden als *closure relations* bezeichnet. Die Wahl der geeigneten *closure relation* hängt von der Form des Paarpotentials ab. Für kurzreichweitige Potentiale, mit starken abstoßenden und schwachen anziehenden Wechselwirkungen wird meistens die Percus-Yevick-(PY)-Gleichung verwendet [Hansen und Mc Donald 1986]. Für diese gilt folgende Beziehung

$$c(\vec{r}) = \left\{ 1 - \exp\left[\frac{U(\vec{r})}{k_b T}\right] \right\} g(\vec{r}) \quad \text{Gleichung 3.40}$$

Für langreichweitige Potentiale, wie beispielsweise Coulomb-Wechselwirkungen bei Polyelektrolyten wird die Polymer reference interaction site model (PRISM)-Theorie [Schweizer und Curro 1987] verwendet. Diese Integralgleichungstheorie liefert im Gegensatz zur Percus-Yevick-(PY)-Theorie ein detailliertes Bild über die intermolekularen Wechselwirkungen. Sie berücksichtigt beispielsweise die endliche Größe der Einzelkomponenten. Für kettensteife Polyelektrolyte kann somit die Gegenion-Gegenion, die Makroion-Gegenion und die Makroion-Makroion Wechselwirkung separat betrachtet werden.

Die PRISM-Gleichung stellt analog zur Ornstein-Zernicke-Gleichung eine Beziehung zwischen der totalen Korrelationsfunktion, der Paarkorrelationsfunktion, und der direkten Korrelationsfunktion her. Gleichzeitig berücksichtigt die totale Korrelationsfunktion den Formfaktor des Makroions, der hier als Einzelkettenstrukturfaktor bezeichnet wird. Für ein kettensteifes Polyelektrolytmolekül betrachtet man drei totale Korrelationsfunktionen, die

jeweils die Gegenion-Gegenion, Gegenion-Makroion und Makroion-Makroion Wechselwirkung beschreiben [Shew und Yethiraj 1998].

Das kettensteife Polyelektrolytmolekül wird aus N geladenen harten Kugeln mit Durchmesser d zur Nachbarkugel beschrieben. Jede Kugel hat einen Durchmesser σ und trägt eine negative Ladung. Der Effekt des Lösungsmittels und der kleinen Ionen wird in das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Bindungsstellen miteinbezogen. Das Lösungsmittel wird als kontinuierliches Dielektrikum und die Salz-Ionen in der Debye-Hückel-Näherung behandelt. Das resultierende effektive Paar-Potential $U(r)$ ist dann gegeben aus der Summe einer harten Kugel und der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung multipliziert mit der inversen Temperatur $\beta' = 1/k_b T$

$$\begin{aligned}\beta' U(r) &= \beta' U_{HS} + \beta' v(r) \\ &= \beta' U_{HS} + \Gamma \frac{e^{-\kappa' r}}{r}\end{aligned}$$

mit dem Abstand r zwischen zwei Bindungsstellen und

$$\begin{aligned}U_{HS}(r) &= \infty & r < \sigma \\ U_{HS}(r) &= 0 & r > \sigma\end{aligned}$$

In der Debye-Hückel-Näherung ist die Kopplungsstärke Γ gegeben durch

$$\Gamma = \frac{q^2 \lambda_b}{1 + \kappa' \sigma}$$

mit der Abschirmlänge $\kappa' = \sqrt{4\pi l_b \rho}$, der Bjerrumlänge λ_b und der Dichte der Bindungsstellen ρ .

4 Die Poisson-Boltzmann-Lösung im Rahmen des Zellmodells für fremdsalzfremie Lösungen

4.1 Das Poisson-Boltzmann-Zellmodell

Polyelektrolyte werden mit dem Poisson-Boltzmann-Zellmodell beschrieben, das im folgenden erläutert wird.

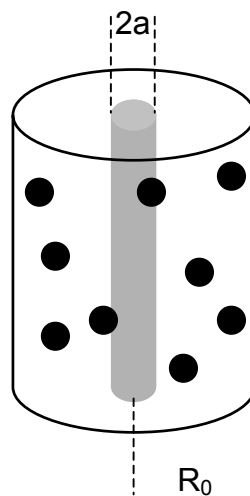


Abbildung 4.1: Darstellung eines zylinderförmigen Polyelektrolytmoleküls mit dem Makroionenradius a und dem Zellradius R_0 . Die Oberflächenladung des Makroions wird durch die entsprechende Anzahl an niedermolekularen Gegenionen neutralisiert.

In den 50er Jahren gelang es mehreren Arbeitsgruppen [Alfrey et al. 1951; Fuoss et al. 1951; Oosawa 1957] die Poisson-Boltzmann-Gleichung für ein zylindrisches Makroion zu lösen. Das zylinderförmige Zellmodell wurde als geeignet angesehen, um das Vielteilchenproblem einer Polyelektrolytlösung auf ein Einteilchenproblem zu reduzieren [Fuoss et al. 1951; Oosawa 1957; Le Bret und Zimm 1984]. Für Polyelektrolytmoleküle mit einer stäbchenförmigen Konformation kann das Zellmodell angewendet werden, wenn davon ausgegangen wird, daß der Zylinder und das Polyelektrolytmolekül dieselbe Länge besitzen. Außerdem muß der Radius des Zylinders so gewählt werden, daß sein Volumen dem Volumen eines Polyelektrolytmoleküls in Lösung entspricht. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist, daß die Gegenionen zwischen den einzelnen Zellen gleichmäßig verteilt

sind. Desweiteren ist jede einzelne Zelle nach außen elektrisch neutral. Dies garantiert die elektrostatische Entkopplung der Zellen, d.h. jede Zelle kann einzeln betrachtet werden. Außerdem resultiert aus der Elektroneutralitätseigenschaft, daß das elektrische Feld an der Zellgrenze verschwindet. In einer weiteren Näherung werden durch die Annahme eines unendlich langen Polyelektrolytmoleküles Endeffekte vernachlässigt. Es genügt nun eine einzelne Zelle zu untersuchen, wie sie in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

In diesem Kapitel wird nun die mathematische Lösung der nicht-linearen Poisson-Boltzmann-Theorie im Rahmen des Zellmodells für den fremdsalzfreien Fall nach Le Bret und Zimm [Le Bret und Zimm 1984] beschrieben.

Ausgegangen wird von der Betrachtung eines unendlich langen Zylinders mit Radius a und einer linearen Ladungsdichte b , der coaxial in einer zylinderförmigen Zelle mit dem Radius R_0 eingeschlossen ist. Durch eine entsprechende Anzahl monovalenter Gegenionen wird die globale Ladungsneutralität des Systems erreicht. In der Poisson-Boltzmann Theorie wird nun jedes individuelle Gegenion durch eine zylindersymmetrische Gegenionendichte $n(r)$ ersetzt, wobei r der radiale Abstand von der Zylinderachse bedeutet. Das führt zu einem elektrostatischen Potential $\psi(r)$, das gegeben ist durch die Poisson-Verteilung

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right) \psi(r) = \frac{e_0}{\epsilon} n(r) \quad \text{Gleichung 4.1}$$

mit der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ (ϵ_0 : elektrische Feldkonstante, ϵ_r : Dielektrizitätszahl) außerhalb des Zylinders und der positiven Einheitsladung e_0 . Das elektrostatische Potential ist mit der Gegenionenverteilung $n(r)$ verknüpft über den Boltzmann-Faktor

$$n(r) = n(R_0) \exp \left\{ - \frac{e_0 \psi(r)}{k_B T} \right\} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

mit der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_B . Zur Vereinfachung werden folgende Definitionen eingeführt: Die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung wird in Einheiten der Bjerrum-Länge λ_b ausgedrückt, die gegeben ist durch

$$\lambda_b = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon k_B T} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Sie entspricht dem Abstand, bei dem zwei Einheitsladungen die Wechselwirkungsenergie $k_B T$ besitzen. Für wässrige Lösungen bei 25°C entspricht das einer Länge von 0.715 nm. Eine weitere Größe ist der Ladungsparameter oder Manning-Parameter ξ . Er ist ein Maß für die Ladungsstärke auf der Oberfläche des Makroions und ist gegeben durch

$$\xi = \lambda_b b \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Die lineare Ladungsdichte b läßt sich für ein reales System bestimmen aus der Zahl der monovalenten Ladungen ν auf der Oberfläche des Makroions pro Länge einer Wiederholungseinheit. Da in dieser Arbeit nur mit Systemen gearbeitet wurde, die einen Ladungsparameter $\xi > 1$ besitzen, wird die weitere Betrachtung sich auf diesen Fall beschränken.

Schließlich wird das reduzierte elektrostatische Potential y und der Abschirmparameter κ definiert mit

$$y(r) = \frac{e_0 \psi(r)}{k_B T} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

$$\kappa^2 = 4\pi\lambda_B n(R_0) \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Aus der Kombination der Poisson-Gleichung (Gleichung 4.1) mit dem Boltzmann-Faktor (Gleichung 4.2) erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung. Die Verwendung von Gleichung 4.5 und Gleichung 4.6 führt zu

$$y'' + \frac{y'}{r} = \kappa^2 e^y \quad \text{Gleichung 4.7}$$

Gleichung 4.7 ist eine nichtlineare Differentialgleichung 2. Ordnung, die zwei Randbedingungen erfüllen muß:

$$1. \quad \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=R} = 0 \qquad 2. \quad \left(\frac{d\psi}{dr} \right)_{r=a} = -\frac{2\xi}{a}$$

Da an der Zellgrenze die elektrostatischen Kräfte verschwinden, wird außerdem das Potential $\psi(R_0) = 0$ gesetzt. Die zweite Randbedingung beruht auf der Elektroneutralität jeder Zelle. Diese fordert, daß die Zahl der Gegenionen in einem Volumenelement dV in den Grenzen von a bis R_0 gleich der Gesamtzahl der Ladungen ν auf der Oberfläche des Makroions sein muß:

$$\nu = 2\pi h \int_a^{R_0} n(r) r dr \qquad \text{Gleichung 4.8}$$

Die exakte Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gleichung 4.7) ist [Fuoss et al. 1951; Le Bret und Zimm 1984]

$$y(r) = \ln \left[\left\{ \frac{2|\beta|}{\kappa r \cos(\beta \ln(\frac{r}{R_M}))} \right\}^2 \right] \qquad \text{Gleichung 4.9}$$

Einsetzen von Gleichung 4.9 in die beiden Randbedingungen führt zu zwei transzendenten Gleichungen

$$\beta \tan[\beta \ln(\frac{a}{R_M})] = 1 - \xi \qquad \text{Gleichung 4.10}$$

$$\beta \tan[\beta \ln(\frac{R_0}{R_M})] = 1 \qquad \text{Gleichung 4.11}$$

Nach der Subtraktion von Gleichung 4.10 von Gleichung 4.11 wird R_M eliminiert und man erhält

$$\beta \ln(\frac{a}{R_0}) = \arctan[\frac{1-\xi}{\beta}] - \arctan(\frac{1}{\beta}) \qquad \text{Gleichung 4.12}$$

Diese Gleichung lässt sich für die Integrationskonstante β nur numerisch lösen, wenn der Zellradius R_0 und der Ladungsparameter ξ bekannt sind. Die Integrationskonstante R_M wird auch als Manning-Radius bezeichnet [Le Bret und Zimm 1984]. Ist die Integrationskonstante β bekannt, dann lässt sich die Abschirmkonstante κ auch über folgende Beziehung bestimmen:

$$\kappa^2 = \frac{4(1 + \beta^2)}{R_0^2} \quad \text{Gleichung 4.13}$$

In dieser Arbeit wurde mit der radialsymmetrischen Ionenverteilung $n(r)$ gerechnet, die man nach dem Einsetzen von Gleichung 4.9 in Gleichung 4.2 erhält. Die Zahl der Ionen pro Volumeneinheit am Ort r ist damit gegeben durch

$$n(r) = \left\{ \frac{2|\beta|}{\kappa r \cos(\beta \ln(\frac{r}{R_M}))} \right\}^2 n(R_0) \quad \text{Gleichung 4.14}$$

Für die numerische Lösung der Gleichung 4.12 waren der Ladungsparameter ξ aus der chemischen Struktur und der Zellradius R_0 aus der Konzentration gegeben. Betrachtet man das Makroion und seine Gegenionen als ein Molekül mit dem Radius R_0 , dem Polymerisationsgrad P_n und der Länge l einer Wiederholungseinheit, so beansprucht es ein Volumen $V = \pi R_0^2 P_n l$. Für eine Lösung mit n_p Makromolekülen pro Volumeneinheit gilt

$$l = n_p \pi R_0^2 P_n l \quad \text{Gleichung 4.15}$$

Sind nun pro Länge einer Wiederholungseinheit ν monovalente Ladungen auf der Oberfläche des Makroions vorhanden, so gilt für das Volumen eines Makromoleküls

$$l = n_p \pi R_0^2 \frac{P_n l}{P_n \nu} \quad \text{Gleichung 4.16}$$

Auflösen nach R_0 und ersetzen von n_p durch die Zahl der Monomere n_M ergibt

$$R_0 = \sqrt{\frac{v}{\pi l n_m}} \quad \text{mit } n_m = \frac{c \cdot N_A}{M_0} \quad \text{Gleichung 4.17}$$

mit der Konzentration c des Polyelektrolyten in g/l, der Avogadro-Konstante N_A und der Molmasse einer Wiederholungseinheit M_0 . Somit ist der Zellradius unabhängig von der Konturlänge des Makromoleküls und kann alleine aus den Größen einer Wiederholungseinheit bestimmt werden. Aus Gleichung 4.17 geht hervor, daß sich der Zellradius antiproportional zur Konzentration der Lösung verhält.

4.2 Gegenionenkonsensation

Unter dem Begriff Gegenionenkonsensation versteht man nach Manning, daß für einen Ladungsparameter $\xi > 1$ des Makroions ein Gegenionenanteil $f_M = 1 - 1/\xi$, auf seiner Oberfläche kondensiert. Damit wird seine Oberflächenladung reduziert, was zu einem effektiven Ladungsparameter $\xi^* = 1$ führt [Manning 1969]. Die effektive Ladung des Makroions bleibt dann für $\xi > 1$ immer gleich und ist unabhängig von seiner ursprünglichen Ladungsdichte. Den Anteil der kondensierten Gegenionen f_M nennt man auch Manning-Fraktion [Le Bret und Zimm 1984; Deserno 2000].

Zimm und Le Bret konnten zeigen [Le Bret und Zimm 1984], daß die Manning-Fraktion der Gegenionen auch in der Poisson-Boltzmann-Lösung zu finden ist. Im Gegensatz zum zwei Phasen Modell nach Manning, die den kondensierten Gegenionen nur ein fixiertes, kleines Volumen zuschreibt, findet man hier eine diffuse Gegenionenwolke. Diese sitzt innerhalb des Radius R_M , der auch Manning-Radius genannt wird [Le Bret und Zimm 1984]. Er ist abhängig vom Zellradius R_0 und skaliert mit $\sqrt{R_0}$ für unendliche Verdünnung. Damit ist die Ausdehnung der Gegenionenwolke abhängig von der Konzentration der Polyelektrolytlösung. Je verdünnter die Polyelektrolytlösung wird, desto größer wird R_0 und desto größer wird R_M . Somit bleibt für ein System mit gegebenem Ladungsparameter ξ unabhängig von seiner Konzentration der kondensierte Gegenionenanteil f_M immer gleich.

4.3 Korrelation der Gegenionen

Die Poisson-Boltzmann-Theorie behandelt die Gegenionen im Rahmen der Mean-field Näherung als punktförmige Gegenionen, deren Verteilung über das Zellvolumen mit einer verschmierten Gegenionendichte beschrieben wird. Bei Polyelektrolyten mit hoher Ladungsdichte auf der Oberfläche des Makroions beeinflussen sich die Gegenionen gegenseitig durch ihre endliche Größe. Die Ionenvolumen im Kristall für die Elemente Iod und Chlor unterscheiden sich in ihrem Radius um 22% (Iod: 0.22 nm, Chlor: 0.18 nm [Marcus 1983]). In wässriger Lösung besitzt das hydratisierte Iodid-Ion ebenfalls einen größeren Radius als das hydratisierte Chlorid-Ion (Iodid: 0.25 nm, Chlorid 0.21 nm [Conway 1978]).

Gegenionenkorationen können mit Hilfe von Computersimulation mit in die Poisson-Boltzmann-Theorie aufgenommen werden [Nordholm 1984; Penfold et al 1990]. Dies geschieht durch Berücksichtigung einer Korrektur in der Freien Energie entsprechend der Poisson-Boltzmann-Theorie. In einer neueren Arbeit wurde eine Funktion basierend auf der Debye-Hückel-Lösung eines Ein-Komponenten-Plasma vorgeschlagen [Barbosa et al. 2000]. Dies führt zu einer erhöhten Gegenionenkondensation in der unmittelbaren Umgebung des Makroions, was in guter Übereinstimmung mit molekulardynamischen Simulationen steht. Damit ist gleichzeitig eine Abnahme der Gegenionenzahl an der Zellgrenze verbunden, was zu einem kleineren osmotischen Druck führt.

In dieser Arbeit wird die Poisson-Boltzmann-Verteilung anhand experimenteller Methoden überprüft, wobei die exakte Lösung und die Verteilungsfunktion aus der Computersimulation unter Berücksichtigung der Gegenionenkorationen verwendet wird.

5 Experiment

5.1 Apparatives

5.1.1 Kratky-Kompakt-Kamera

Die SAXS-Messungen wurden an zwei verschiedenen Kratky-Kompakt-Kameras durchgeführt [Stabinger und Kratky 1984]. Das ältere kommerzielle System wird im folgenden Text mit OED und die modifizierte Variante [Dingenouts und Ballauff 1998; Dingenouts 1999] mit HOED bezeichnet. Der Versuchsaufbau der modifizierten Kratky-Kompakt-Kamera HOED ist in Abbildung 5.1 dargestellt:

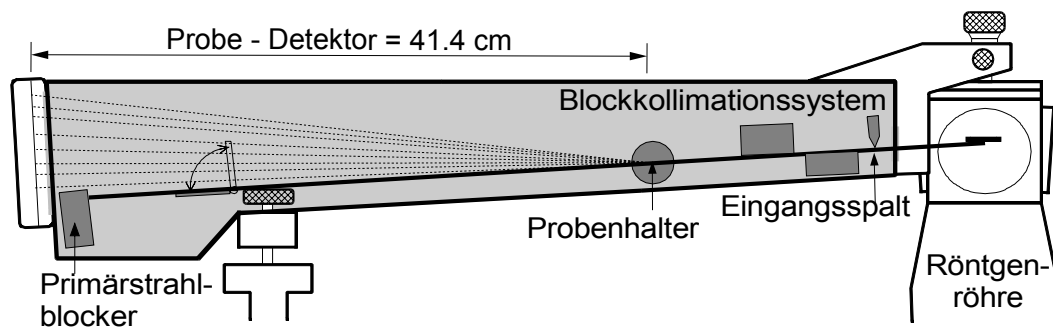


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der modifizierten Kratky-Kompakt-Kamera (HOED).

Das Meßsystem besteht aus der Röntgenröhre, dem Kameragehäuse und dem Detektor. Das Kameragehäuse umschließt das Kollimationssystem, den Probenhalter den Primärstrahlblocker und den hochklappbaren Spalt für die Messung der Primärstrahlintensität. Die Kamera liegt mit ihrem vorderen Ende auf dem Kopf der Röhre und mit ihrem hinteren Ende auf dem Auflagesockel B. Durch ein Berylliumfenster tritt der Röntgenstrahl in die evakuierte Meßkammer ein und am Kameraende wieder durch ein solches aus. Der Detektor ist im Gegensatz zu dem älteren System an das Kameraende angeflanscht, wodurch die Untergrundstreuung verringert werden konnte. Der Abstand zwischen Probe und Detektor beträgt 41,4 cm und ist damit im Vergleich zum System OED mit 23,9 cm größer. Dies ermöglicht eine Erweiterung des minimalen Streuvektors von 0.09 nm^{-1} auf 0.0025 nm^{-1} [Dingenouts 1999].

Als Quelle für die Röntgenstrahlung dient eine Feinfocus-Röntgenröhre (AEG FK60-04-12 Cu) mit Kupferanode, die mit einem Röntgengenerator (Siemens Kristalloflex 710H) betrieben wird. Die Betriebsspannung beträgt 35 kV bei einem Anodenstrom von 30 mA. Durch Ausblenden der Cu- K_β -Linie mit Hilfe eines Ni-Filters ($d=10\text{ }\mu\text{m}$) und elektronische Diskriminierung des Bremsspektrums erreicht man nahezu monochromatische Bedingungen (Cu- K_α , $\lambda=0.154\text{ nm}$) [MacGillavry 1968]. Die Kühlung der Röntgenröhre erfolgt über einen Kryostaten (Haake, Kryo-Thermat-140) bei einer Kühlwassertemperatur von 20°C und sorgt dafür, daß die Primärstrahlintensität zeitlich stabil bleibt. Die Proben werden in einer Durchflußkapillare aus Quarzglas (Durchmesser: 1 mm; Wandstärke: 0.01 mm) gemessen. Eine Temperiereinrichtung (A. Paar KG, Graz) hält die Probentemperatur konstant ($T=25\pm0.3^\circ\text{C}$). Die Evakuierung der Probenkammer erfolgt mit einer Ölpumpe ($p=0,01\text{ mbar}$).

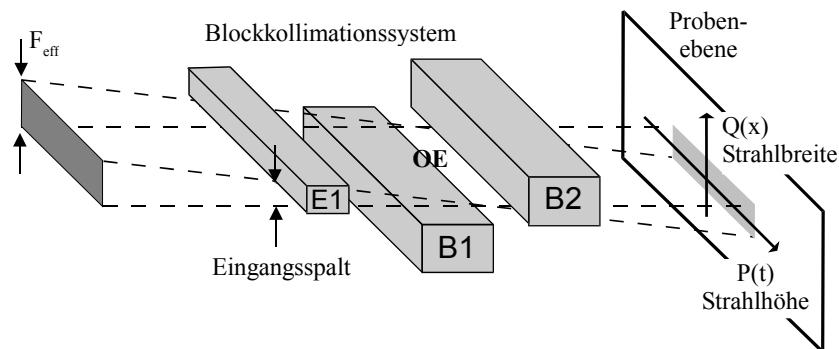


Abbildung 5.2: Blockkollimationssystem.

Das Kernstück der Kratky-Kompakt-Kamera ist das Blockkollimationssystem (Abbildung 5.2). Seine Blöcke $B1$ und $B2$ legen durch ihre Ober- bzw. Unterseite die Strahlebene fest und unterdrücken die parasitäre Streustrahlung. Der Eingangsspalt $E1$ ist verstellbar und ermöglicht somit eine Kontrolle über die Stärke der einfallenden Primärstrahlintensität auf die Probe. Der durch das Blockkollimationssystem erzeugte Primärstrahl erhält die Form eines langgestreckten schmalen Rechtecks. Man bezeichnet dies auch als Strichkollimation. Diese liefert im Vergleich mit einem Punktkollimationssystem eine größere Primärstrahlintensität, was die Messung von schwach streuenden Proben ermöglicht. Jedoch erfordern die endlichen Dimensionen des Primärstrahls und des Detektorspaltes eine Korrektur der Meßdaten, um den

Vergleich mit theoretisch abgeleiteten oder in Punktkollimation erhaltenen Streuintensitäten durchzuführen.

Die Primärstrahlintensität I_0 wird mit Hilfe der Wanderspaltmethode ermittelt [Stabinger und Kratky 1978]. Dazu verwendet man zwei Spalte, deren Schlitze senkrecht zum Hauptschnitt stehen. Der eine Spalt bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit ($v = 0.208 \text{ m/s}$) und wird direkt hinter dem Eintrittsfenster in den Strahlengang gebracht ($d = 35 \text{ }\mu\text{m}$). Der zweite ortsfeste Spalt ($d = 104 \text{ }\mu\text{m}$) sitzt vor dem Detektor. Auf diese Weise kann die Primärstrahlintensität auch mit der Probe gemessen und auf deren Absorption korrigiert werden.

5.1.2 Detektorsystem

Die Messung der Intensitätsverteilung erfolgt mit einem ortsempfindlichen Detektor (Braun OED-50m-2160991), dessen Detektionsraum mit einem Argon/Methan-Gemisch (90/10) durchspült wird. Darin sitzt ein Zähl draht, dessen Empfindlichkeit in regelmäßigen Zeitabständen überprüft werden muß. Die Signale werden über einen Vielkanalysator (2048 Kanäle) aufgezeichnet, wobei der Kanalabstand einer Ortsdifferenz von $27,42 \text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Da Temperaturschwankungen im Raum Änderungen des Gasdrucks und damit Änderungen in der Nachweiswahrscheinlichkeit des Zählrohres des ortsempfindlichen Detektors bewirken, wird der Raum klimatisiert.

5.1.3 Justage

Unter Justage versteht man hier die symmetrische Ausrichtung des Primärstrahls und die Einstellung seiner Breite und Länge. Diese muß beispielsweise nach dem Austausch der Röntgenröhre durchgeführt werden. Bei schwach streuenden Proben muß darauf geachtet werden, daß man eine möglichst hohe Primärstrahlintensität und gleichzeitig einen ausreichend schmalen Primärstrahl erhält, um eine hohe Auflösung im Kleinstwinkelbereich zu erreichen. Dies erfordert einen Kompromiß, denn die Primärstrahlintensität und die -breite sind zueinander proportional.

Die lange Dimension des Primärstrahls wird durch eine Blende im Kollimationssystem entsprechend der Länge des Brennflecks auf 12 mm festgelegt. Die Intensität in Längsrichtung des Primärstrahls wird mit einem Szintillationszähler bestimmt, den man punktweise in der Ebene des Hauptschnitts in Richtung der t -Achse (Abbildung 5.2) verschieben kann. Direkt vor dem Szintillationszähler sitzt ein zur Ebene des Hauptschnitts senkrechter Spalt. Der Strahl sollte möglichst symmetrisch sein, d.h. im Hauptstrahlengang sollte eine konstant hohe und außerhalb davon eine zu beiden Seiten symmetrisch abfallende Intensität gemessen werden. Dies wird durch minimale Veränderungen der Position des vorderen Ende der Kamera nach vorne bzw. nach hinten eingestellt. Ist der Strahl symmetrisch, erhält man ein trapezförmiges Spatllängenprofil $T(t)$ wie es in Abbildung 5.5 dargestellt ist.

Nach der Einstellung von Primärstrahlbreite und -länge wird der Primärstrahlblocker so justiert, daß er die volle Primärstrahlintensität ausblendet.

Abschließend wird die Justage mit Testmessungen bei verschiedenen Eingangsspalten überprüft. Dazu werden eine PMMA-Probe und eine Polystyrol-Probe verwendet, die im Arbeitskreis hergestellt und schon vielfach gemessen wurden.

Anhand der oben beschriebenen Vorgehensweise wurde für die Primärstrahlintensität bei der Messung mit leerer Kapillare etwa $9 \cdot 10^4$ counts bei 10 Wanderspalt durchläufen und eine Halbwertsbreite von 2,9 Kanälen eingestellt. Als Bezugspunkt für die Detektorposition nimmt man den Schwerpunkt der Gaußverteilung, der die Primärstrahlintensität näherungsweise beschreibt.

5.2 Messungen und Auswertung

5.2.1 Durchführung der Messung

Die Bestimmung der Streuintensitäten von Lösungen erfordert im allgemeinen die Messung der Streuung der Lösung selbst, der Streuung des Lösungsmittels, sowie der Streuung der leeren Kapillare. Vor und nach jeder Teilmessung wurde die Primärstrahlintensität und der Schwerpunkt des Primärstrahls bestimmt.

Das Lösungsmittel, in der vorliegenden Arbeit destilliertes Wasser, wurde einmal 16h gemessen. Für jede Meßreihe wurde eine Kurzmessung (15 min) des Lösungsmittels, eine Kurzmessung (15 min) und eine Langzeitmessung der Polymerprobe durchgeführt. Diese wurde zwischen 12h und 15h gewählt, um eine aussagekräftige Statistik zu erhalten.

Die Kurzmessung der Proben diente dazu, auf Schwankungen der Primärstrahlintensität während der Langzeitmessung zu korrigieren.

5.2.2 Auswertung der experimentellen Daten

Die Rohdaten der SAXS-Experimente wurden mit einer von N. Dingenouts erstellten Software ausgewertet [Dingenouts und Ballauff 1998; Dingenouts 1999]. Welche Schritte in dieser Arbeit vorgenommen wurden, wird in den folgenden Abschnitten dargestellt.

5.2.3 Normierung

Die Software des ortsempfindlichen Detektors liefert als Rohdatensatz die Anzahl der counts pro Kanal. Um die Messungen vergleichen zu können, werden im ersten Schritt die Rohdaten auf eine Messzeit von 600s und eine Primärstrahlintensität von 10000 Impulsen normiert.

5.2.4 Untergrundkorrektur

Anschließend wird die reine Streuintensität der Probe I_p mit [Müller 1982]

$$I_p = I_M - (1 - \phi)I_{Lm} - \phi \cdot I_K \quad \text{Gleichung 5.1}$$

bestimmt. ϕ bezeichnet den Volumenbruch und I_M die gemessene Streuintensität der Probe, I_{Lm} die Streuintensität der mit Lösungsmittel gefüllten Kapillare und I_K die Streuung der leeren Kapillare.

Der Schwerpunkt muß bei unterschiedlichen Messkurven nicht gleich sein. Deshalb müssen vor dem Untergrundsabzug (als Untergrund wird hier die Lösungsmittelstreukurve einschließlich Kapillare bezeichnet) verschiedene Schwerpunkte ausgeglichen werden. Dazu werden die Meßpunkte durch kubische Splines approximiert.

5.2.5 Entschmierung und Umrechnung auf absolute Intensitäten

Der Primärstrahl der Kratky-Kompakt-Kamera hat die Dimension eines Rechtecks. Die vom Detektor registrierte Intensität in einem Kanal kann somit nicht einem einzigen Streuwinkel zugeordnet werden, sondern repräsentiert einen über verschiedene Winkel gemessenen Wert. Die Korrektur dieses Effektes wird als Entschmierung bezeichnet. Da aufgrund der experimentellen Bedingungen die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung als monochromatisch angenommen werden kann, muß eine Wellenlängenentschmierung nicht durchgeführt werden.

Die zweidimensionale Intensitätsverteilung $I_0(t)$ kann als Produkt von zwei eindimensionalen Beiträgen geschrieben werden [Schelten und Hossfeld 1971]:

$$I_0(x, t) = Q(x)P(t) \quad \text{Gleichung 5.2}$$

mit dem Spaltbreitenprofil $Q(x)$, das man durch die Normierung des experimentell bestimmten Profils erhält (Abbildung 5.3).

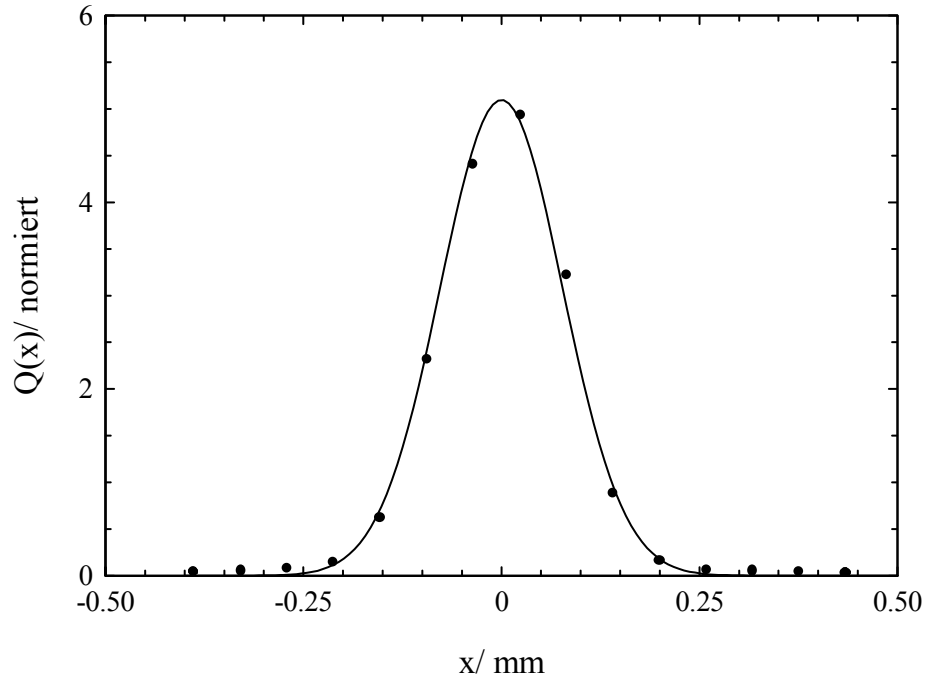


Abbildung 5.3: ● experimentell bestimmtes Breitenprofil; - Gaußfunktion.

Der Spaltbreiteneffekt wird beschrieben durch das Integral

$$\hat{I}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(x) \cdot I(q-x) dx \quad \text{Gleichung 5.3}$$

und die Spaltlängenentschmierung durch

$$\tilde{I}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(t) \cdot \hat{I}(\sqrt{q^2 + t^2}) dt \quad \text{Gleichung 5.4}$$

Die Spaltbreitenentschmierung muß vor der Spaltlängenentschmierung durchgeführt werden [Glatzer und Zipper 1975] und erfolgt auf der Basis eines Algorithmus von Beniaminy und Deutsch [Beniaminy und Deutsch 1980].

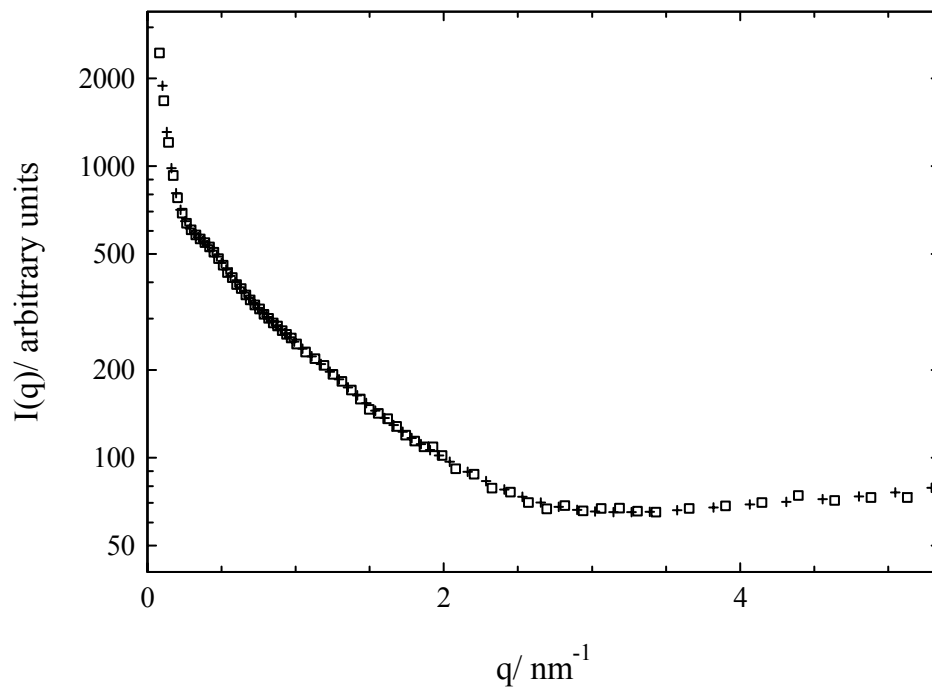


Abbildung 5.4: Auswirkung der Spaltbreitenentschmierung auf die Polyelektrolytkurven am Beispiel des Systems P2I: □ ohne Breitenentschmierung; + mit Breitenentschmierung.

Der Spaltlängeneffekt hat auf den Verlauf der Streukurve einen viel größeren Einfluß, da er die größere Dimension des Primärstrahls berücksichtigt. Verschmierungseffekte durch die Spaltbreite treten deshalb nur im Bereich kleiner q -Werte bei strukturierten Kurven auf [Grunder 1993]. Da die in dieser Arbeit gemessenen Polymerproben sehr schwach strukturiert sind, konnte bei der Auswertung auf die Spaltbreitenentschmierung verzichtet werden. In Abbildung 5.4 ist dies am Beispiel einer Polyelektrolytlösung dargestellt.

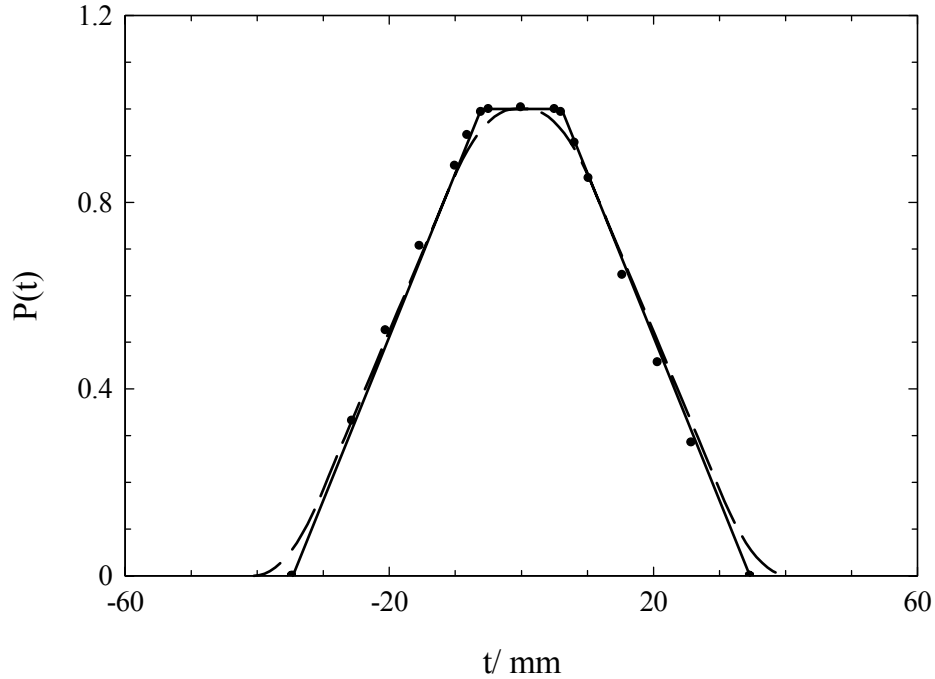


Abbildung 5.5: ● experimentell gemessenes Trapez $T(t)$; - ideales, symmetrisches Trapez; -- Spaltlängenprofil $P(t)$.

Die Längenentschmierung für die Meßdaten des OED wurden nach einer Methode von Strobl [Strobl 1970] durchgeführt. Das Profil $P(t)$ erhält man durch die Faltung des trapezförmigen Spaltlängenprofils $T(t)$ mit der Rechtecksfunktion b_{Det} , die die Spaltbreite des Detektors berücksichtigt (Abbildung 5.5).

Die eingesetzte Programmversion ist auf die mit der Wanderspaltmethode ermittelten Primärstrahlintensität angepaßt und die entschmierten Daten werden in absoluten Streuintensitäten (electron units = eu /nm³) ausgegeben [Dingenouts 1999]. Im letzten Schritt wurden die Streukurven geglättet.

Für die modifizierte Kratky-Kamera HOED wurde die iterative Entschmierungsmethode verwendet [Lake 1967]. Die mathematische Beschreibung erfolgt durch eine rekursive Funktion

$$I_V = \frac{I_{V(n)}}{I_{VS(n)}} \cdot I_{0S} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

Als erste Versuchsfunktion $I_{V(l)}$ verwendet man die verschmierte experimentelle Streuintensität I_{OS} , die folgenden Versuchsfunktionen berechnen sich nach Gleichung 5.5 [Dingenouts 1999]. Die entschmierte Funktion erhält man nach n Iterationen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolyte wurden 10 Iterationsschritte verwendet.

5.2.6 Vergleich verschiedener Kleinwinkelsysteme

Bisher wurden an der modifizierten Kratky-Kamera HOED nur Latex-Systeme untersucht [Dingenouts 1999; Seelenmeyer 2000]. Ein Vergleich der Messungen dieser Systeme bei unterschiedlichen Kleinwinkelsystemen wurde von N. Dingenouts durchgeführt [Dingenouts 1999].

Latex-Systeme zeigen aber ein anderes Streuverhalten als Polymerlösungen, was sich durch einen stärkeren Abfall der Streukurven im gesamten Winkelbereich bemerkbar macht [Hickl 1996]. Da für Polymerstreukurven auch der große Streuwinkelbereich von großer Bedeutung ist, mußte bis zu sehr großen Winkeln gemessen werden. Dazu war der OED geeignet, der bis zu $q < 6 \text{ nm}^{-1}$ mißt [Hickl 1996]. Für kleine Streuwinkel war dagegen der HOED die bessere Wahl, dessen Meßbereich sich bis zu $q > 0.003 \text{ nm}^{-1}$ erstreckt [Dingenouts 1999]. Dargestellt ist in Abbildung 5.6 der Vergleich zwischen den beiden Kamerasystemen OED und HOED. Gezeigt sind zwei Proben mit unterschiedlichen Kontrasten bei vergleichbarem Volumenbruch. Es ist deutlich zu erkennen, daß für $0.07 \text{ nm}^{-1} < q < 1 \text{ nm}^{-1}$ beide Kamerasysteme eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Für $q < 0.07 \text{ nm}^{-1}$ ist die Meßgrenze des OED erreicht und man erhält dann nur noch aussagekräftige Meßdaten vom Kamerasystem HOED. Es wird außerdem deutlich, daß für die Polymerprobe mit kleinerem Kontrast Abweichungen im großen Winkelbereich schon deutlich früher erkennbar sind am System HOED. Da für die Dateninterpretation sowohl der große als auch der kleine Streuwinkelbereich von Bedeutung waren, wurden Polymerstreukurven, die an unterschiedlichen Kamerasystemen gemessen wurden, zusammengesetzt. Für den Kleinwinkelbereich wurde die HOED-Messung und für den großen Winkelbereich die OED-Messung verwendet.

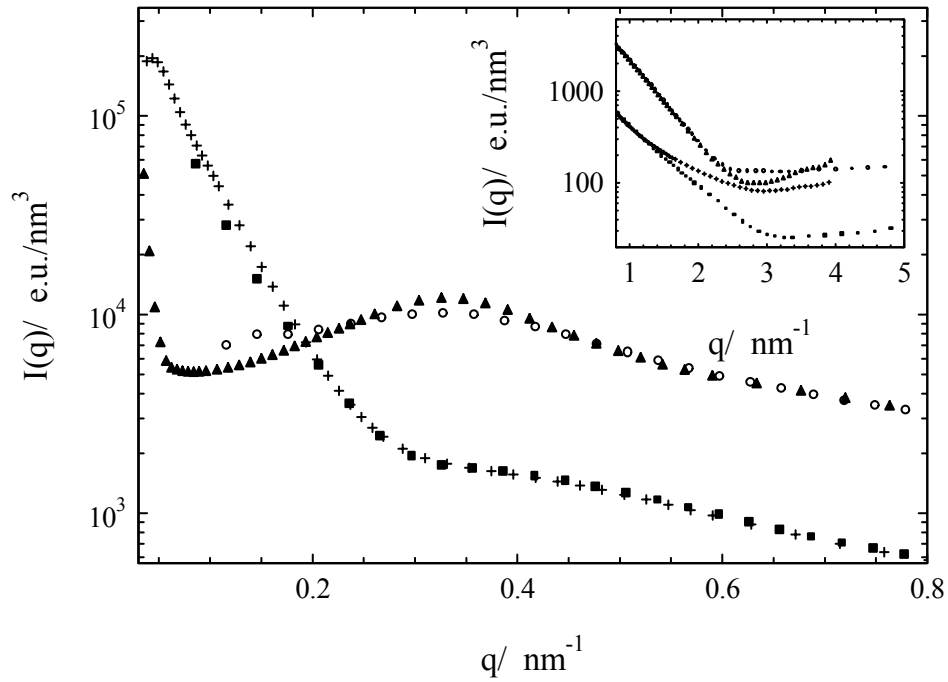


Abbildung 5.6: Streukurven, gemessen an verschiedenen Kamerasystemen für P2I ($\phi=0.015$) und P4I ($\phi=0.012$); ■: OED, P2I; +: HOED P2I; ○: OED, P4I; ▲: HOED, P4I.

In Abbildung 5.7 werden Streukurven verglichen, die für eine kleine Polymerkonzentration am Kamerasystem HOED und am Synchrotron gemessen wurden. Im Streuvektorbereich für $q < 0.06 \text{ nm}^{-1}$ ist für beide Meßsysteme ein starker anstieg erkennbar. Somit konnte geeizigt werden, daß das Kamerasystem HOED und das Kamerasystem am Synchrotron (ID02, ESRF Grenoble) vergleichbare Ergebnisse liefern.

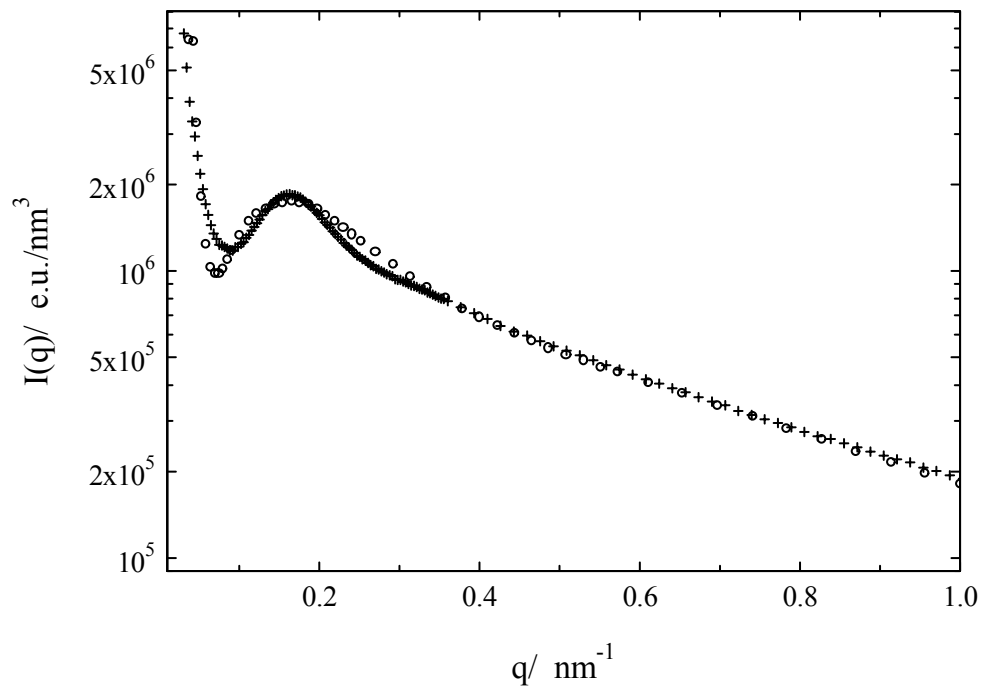


Abbildung 5.7: Messung des Systems P4I für $\phi = 0.004$: +: Synchrotron; O: HOED.

5.3 Fehlerbetrachtung

Für die Beurteilung der auftretenden Meßfehler ist nur der statistische Fehler der Zählrate N quantitativ faßbar. Dieser kann unter Annahme einer Gaußverteilung mit der Standardabweichung $\sigma=N^{1/2}$ bestimmt werden. Er wird im Auswerteprogramm mit berücksichtigt, so daß der Einfluß auf die Streukurven jederzeit überprüft werden kann [Dingenouts 1999]. Andere Fehlerquellen sind quantitativ schwer zu erfassen und werden daher in die Fehlerrechnung nicht miteinbezogen. Sie werden im folgenden Abschnitt diskutiert und ihre Kontrolle beschrieben.

- Änderung der Primärstrahlintensität und des Schwerpunktes

Die Bestimmung der Primärstrahlintensität vor und nach jeder Teilmessung wurde bei der Auswertung in Form des Mittelwerts berücksichtigt. War die Abweichung vor und nach der Messung $>10\%$, wurde die Messung verworfen. Genauso wurde verfahren, wenn Wanderungen des Schwerpunkts um mehr als 0.3 Kanäle auftraten. Mit Hilfe der Kurzzeitmessungen (30 min) konnten außerdem mögliche Veränderungen während der Langzeitmessung überprüft werden.

- Detektor

Totzeiteffekte des Detektors werden laut Hersteller automatisch korrigiert.

Die Empfindlichkeit des Zähldrahts muß in regelmäßigen Zeitabständen überprüft und der Draht gegebenenfalls ausgetauscht werden (bei täglichem Einsatz der Kamera ca. jedes halbe Jahr). Eine Alterung des Drahtes macht sich in einer Verschiebung des Energiespektrums und starken Schwankungen des Primärstrahlschwerpunkts bemerkbar.

- Untergrundkorrektur

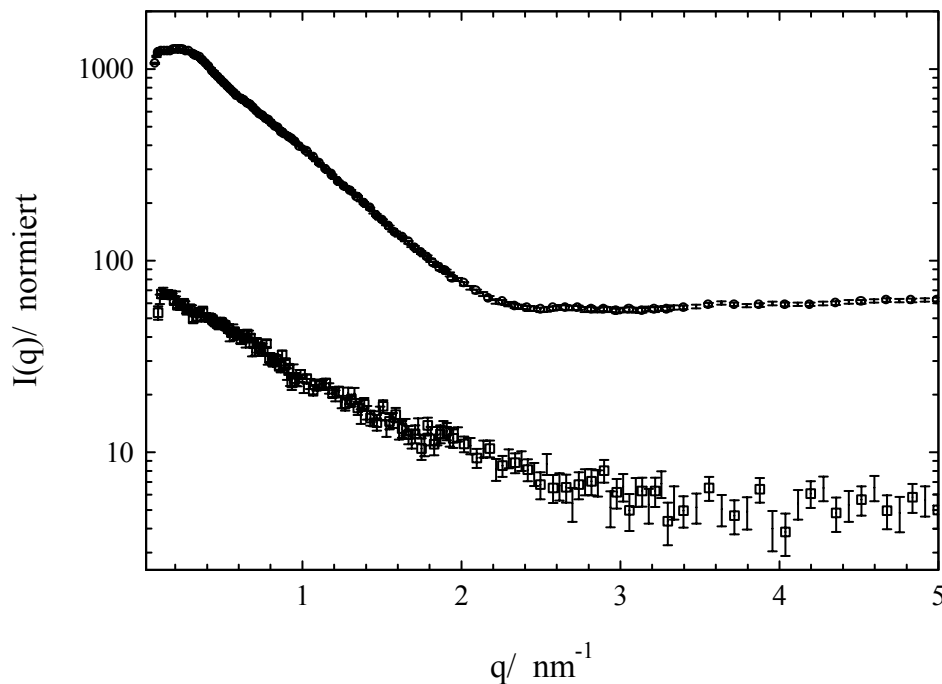


Abbildung 5.8: Streukurven nach der Untergrundkorrektur für eine schwach (\square P2Cl, $\phi=0.017$) und eine stark (\circ P4I, $\phi=0.0125$) streuende Polymerprobe mit eingezeichnetem statistischem Fehler.

Die Intensitätsdifferenz zwischen Lösungsmittel und Untergrund bestimmt die Grenze für die Dateninterpretation im großen Winkelbereich. Dargestellt in Abbildung 5.8 sind zwei Streukurven für eine stark und eine schwach streuende Probe zusammen mit dem statistischen Fehler. Man erkennt deutlich, daß dieser für die schwach streuende Probe bei großen Streuvektoren größer ist. Für das System P4I mit hohem Kontrast ist nach der Untergrundkorrektur der gesamte große Streuwinkelbereich mit einem sehr kleinen experimentellen Fehler behaftet. Für das System P2Cl mit einer sehr kleinen Exzelelektronendichte muß für die weitere Datenauswertung ab $q > 2 \text{ nm}^{-1}$ ein relativ großer statistischer Fehler berücksichtigt werden. Um dennoch sichere Aussagen über den Verlauf der Kurven auch bei schwach streuenden Proben machen zu können, wurden mehrere Wiederholungsmessungen gemacht und miteinander verglichen.

- Entschmierung und Glättung

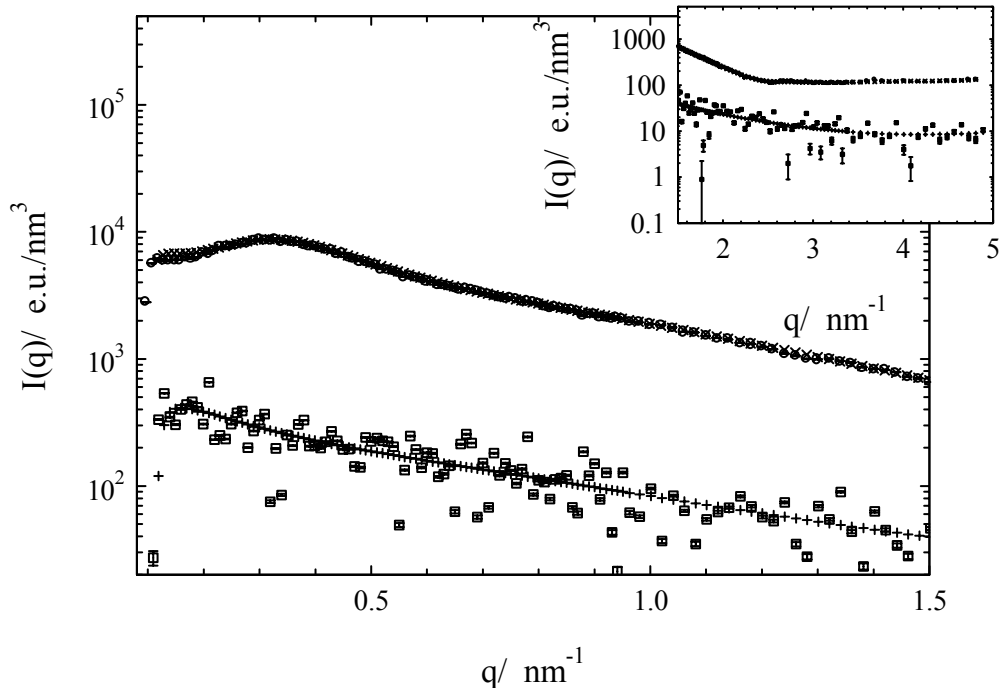


Abbildung 5.9: Entschmierte Streukurven für eine schwach (P2Cl, $\phi=0.017$) und eine stark (P4I, $\phi=0.0125$) streuende Polymerprobe mit eingezeichnetem statistischem Fehler. \square P2Cl, ungeglättet; $+$ P2Cl, geglättet; \circ P4I, ungeglättet; \times P4I, geglättet.

Um Fehlinterpretationen im Verlauf der Streukurven zu vermeiden, wurde die Glättung erst nach der Entschmierung durchgeführt. Dies war besonders wichtig bei schwach streuenden Polymerproben, die eine schlechte Statistik aufweisen. In Abbildung 5.9 ist der Vergleich zwischen einer schwach und stark streuenden Probe, gemessen am OED, mit statistischem Fehler dargestellt. Die Dateninterpretation ist für schwach streuende Proben ab $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ mit einem relativ großen statistischen Fehler behaftet. deshalb ist es besonders dann wichtig, viele Wiederholungsmessungen durchzuführen. Außerdem ist es notwendig, mehrere Konzentrationen zu messen, um einen sicheren Verlauf der Streukurven auch im großen Winkelbereich für die Dateninterpretation zu Grunde zu legen. Das System P4I, das bei vergleichbarem Volumenbruch einen größeren Kontrast aufweist, ist dagegen im gesamten Streuwinkelbereich für die Dateninterpretation verwendbar.

- Absolute Streuintensitäten

Die absoluten Streuintensitäten wurden anhand einer Streukurve für Wasser überprüft. Diese wurde auf den Kapillarenuntergrund korrigiert, längenentschmiert und für $q \rightarrow 0$ extrapoliert. Die Streuintensität für $I(q=0)$ wird mit dem theoretisch berechneten Wert aus Gleichung 5.6 [Guinier und Fournet 1955] verglichen:

$$I(0) = (\rho_e)^2 k_b T \kappa_T \quad \text{Gleichung 5.6}$$

mit der Elektronendichte ρ_e von Wasser, der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante k_b . Der Literaturwert von Wasser bei $T=25^\circ\text{C}$ ist $I(q=0)=203 \text{ e.u./nm}^3$ (ρ_e , k_b , κ_T aus [Weast 1982]). Für jede Meßreihe wurde der Vergleich mit einer kalibrierten Wasserkurve durchgeführt. Der daraus bestimmte relative Fehler liegt zwischen 5%-12%. In die Abweichungen gehen die für die Entschmierung angenommenen geometrische Dimensionen ein.

5.4 ASAXS

5.4.1 Beschreibung der JUSIFA/ HASYLAB Hamburg

ASAXS-Messungen wurden an der JUSIFA (Jülich's user-dedicated small-angle scattering facility) im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB/DESY durchgeführt. Die Anlage wird vom Elektronenspeicherring DORIS gespeist, dessen Elektronen eine Energie zwischen 3-6 GeV besitzen. Der prinzipielle Aufbau der JUSIFA-Anlage ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

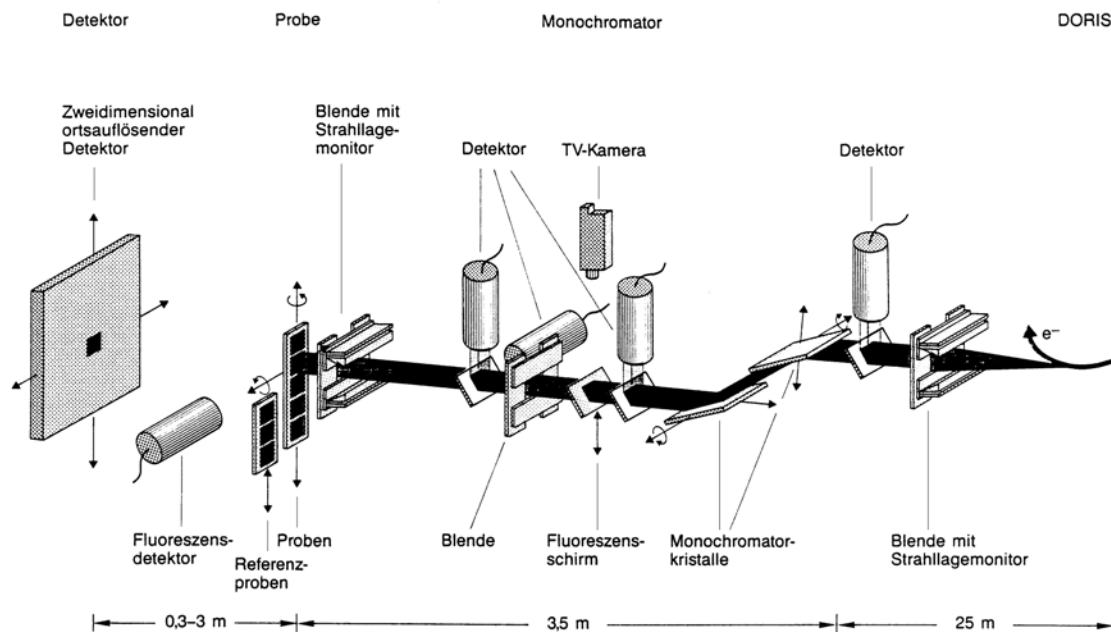


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung des Aufbaus der JUSIFA [Haubold 1987/1988].

Drei computergesteuerte Kreuzblenden kollimieren den Primärstrahl auf eine Größe zwischen 0.1×0.1 und $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Die Energie-Einstellung erfolgt mit Hilfe eines Doppel-Kristall-Monochromators über Bragg-Reflexionen, wobei Röntgenenergien in einen Energiebereich zwischen $4.5 \text{ eV} \leq E \leq 35 \text{ keV}$ mit einer Energiebreite von $\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$ zugänglich sind.

Der Monochromator besteht aus zwei nahezu parallel stehenden Silicium-Idealkristallen. Bei exakter Parallelstellung reflektieren sie aus dem auftreffenden Röntgenkontinuum der Synchrotronstrahlung energetisch sehr scharfe Bragg-Reflexe. Im JUSIFA Doppelmono-

chromator verkippt ein über Monitordetektoren geregelter Piezoantrieb den zweiten Kristall etwas aus der Parallelstellung. Damit wird nur monochromatische Strahlung der Grundenergie reflektiert. Die Monochromatoren lassen sich nicht nur um ortsfeste Achsen drehen, sondern lassen sich auch in vertikaler und horizontaler Richtung verschieben. Damit können Strahlschwankungen kompensiert werden. Durch eine eingebaute Strahldiagnostik werden Veränderungen der Strahlage ermittelt, um sie anschließend zu korrigieren.

Die Probe befindet sich in einer evakuierbaren Kammer mit weiteren Referenzproben, die nach Bedarf in den Strahl eingefahren werden können. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Probenhalter, der für sechs Quarzkapillaren mit einem Durchmesser von 2 mm konstruiert war, verwendet.

Die Streuintensität wird von einem zweidimensionalen ortsempfindlichen Gas-Detektor mit $200 \times 200 \text{ mm}^2$ aktiver Fläche gemessen. Der Proben-Detektor-Abstand kann durch Einfahren von maximal vier Strahlrohrabschnitten zwischen 0.3-3 m variiert werden. Ist die Meßkonfiguration gewählt, wird das gesamte System evakuiert.

5.4.2 Durchführung der Messung und Auswertung

Zuerst wurde die K-Kante von Iod experimentell bestimmt. Dazu wurde ein Absorptionsspektrum von festem Kaliumiodid aufgenommen, wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist. Der experimentelle Wert liegt bei $E_{App}=33.745 \text{ keV}$, was eine Energieverschiebung im Vergleich zum theoretischen Wert um 576 eV ($E_{Th}=33.169 \text{ keV}$ [Cromer und Libermann 1981]) bedeutet. Da diese Energien nicht im optimalen Bereich der Anlage liegen, ist die Differenz auf apparative Ungenauigkeiten zurückzuführen. Sie wurde bei den Messungen berücksichtigt, indem nicht der Theoriewert, sondern der apparente Energiewert $E_{App}=E_{Th}+\Delta E$ eingestellt wurde.

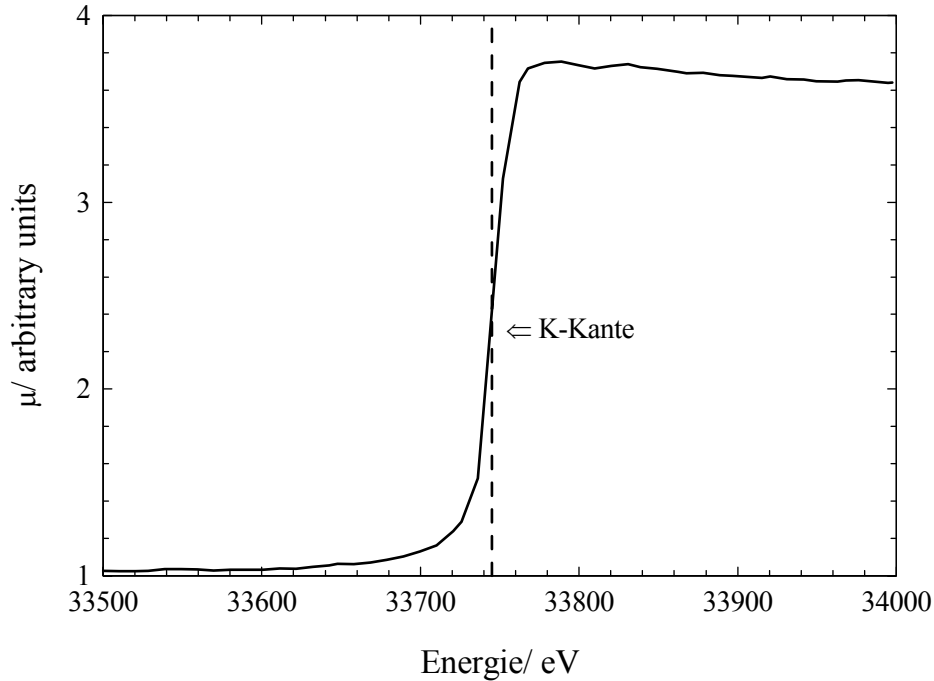


Abbildung 5.11: Absorptionsspektrum von festem Kaliumiodid.

Als Meßkonfiguration wurde ein Detektorabstand von 1,8 m und Energien zwischen $32 \text{ keV} < E < 33.2 \text{ keV}$ verwendet. Damit erhält man einen experimentellen Streuvektorbereich von $0.5 \text{ nm}^{-1} < q < 10 \text{ nm}^{-1}$. Die Proben wurden in Einweg-Quarzkapillaren (Hilgenberg) mit einem Durchmesser von 2 mm gemessen. Die Probenabsorption betrug ca. 7%. Als Meßserie wurde für jede Energie zuerst der leere Strahl ($t=900\text{s}$), die Referenzprobe glassy carbon ($t=300\text{s}$), die leere Kapillare ($t=900\text{s}$), das Lösungsmittel Wasser ($t=900\text{s}$), die Probe ($t=900\text{s}$) und abschließend noch einmal die Referenzprobe glassy carbon ($t=10\text{s}$) gemessen. Die Meßserien wurden mehrfach wiederholt. Für die Auswertung, die mit einer von der JUSIFA zur Verfügung gestellten Software [Haubold et al. 1989] durchgeführt wurde, wurden Messungen gleicher Energien und gleichen Typs aufaddiert. Man erhält die Meßkurven in den Einheiten cm^{-1} für $I(q)$ und Angström für den Streuvektor q . Um die Daten mit den SAXS-Messungen vergleichen zu können, wurde die Kalibrierung der JUSIFA anhand der Wassermessungen getestet wie in Abschnitt beschrieben und alle Probendaten auf die Abweichung korrigiert.

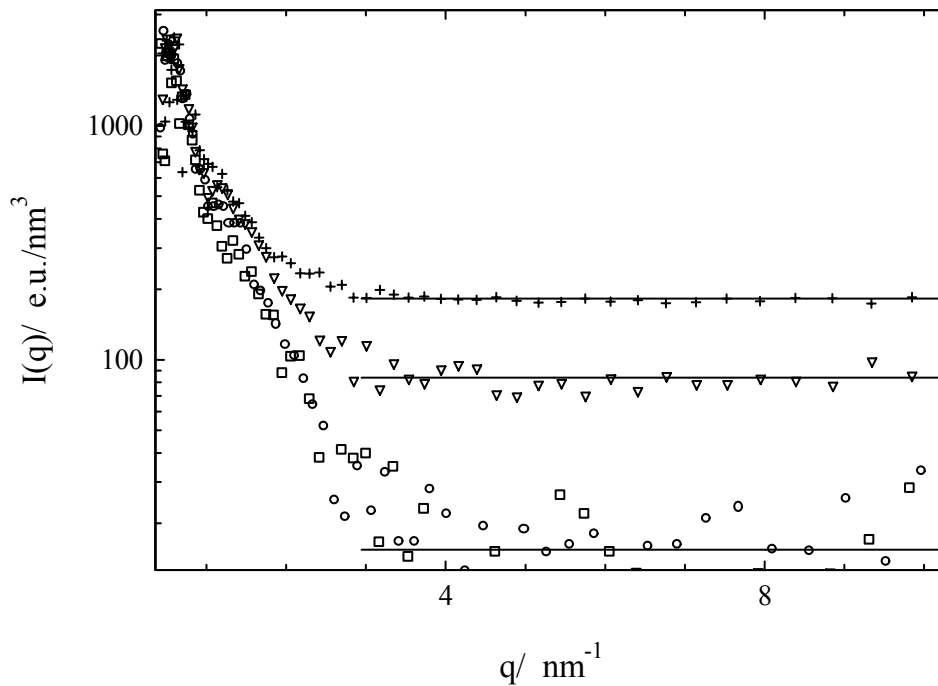


Abbildung 5.12: Abzug des Fluoreszenzbeitrages (P4I, $\phi=0.0125$): +: $I(q, E=33.169 \text{ keV})$; ∇ : $I(q, E=33.15 \text{ keV})$; \square : $I(q, E=33.03 \text{ keV})$; \circ : $I(q, E=33.0 \text{ keV})$.

Anschließend wurde der Fluoreszenzbeitrag der Streuintensitäten bei verschiedenen Energien bestimmt. Er ist unabhängig von q [Stuhrmann 1985] und wurde für $q > 3 \text{ nm}^{-1}$ als Konstante angefügt und von der Gesamtstreuintensität abgezogen (Abbildung 5.12).

Da sich die Dateninterpretation auf die Betrachtung der Intensitätsdifferenz bei verschiedenen Energien beschränkt hat, mußte eine Korrektur auf Lösungsmittel und leere Kapillare nicht durchgeführt werden. Diese Streuintensitäten sind unabhängig von der Energie und in der Gesamtstreuintensität als konstanten Beitrag enthalten, der bei der Bildung der Differenz herausfällt.

5.4.3 Beschreibung der ID01/ESRF/Grenoble

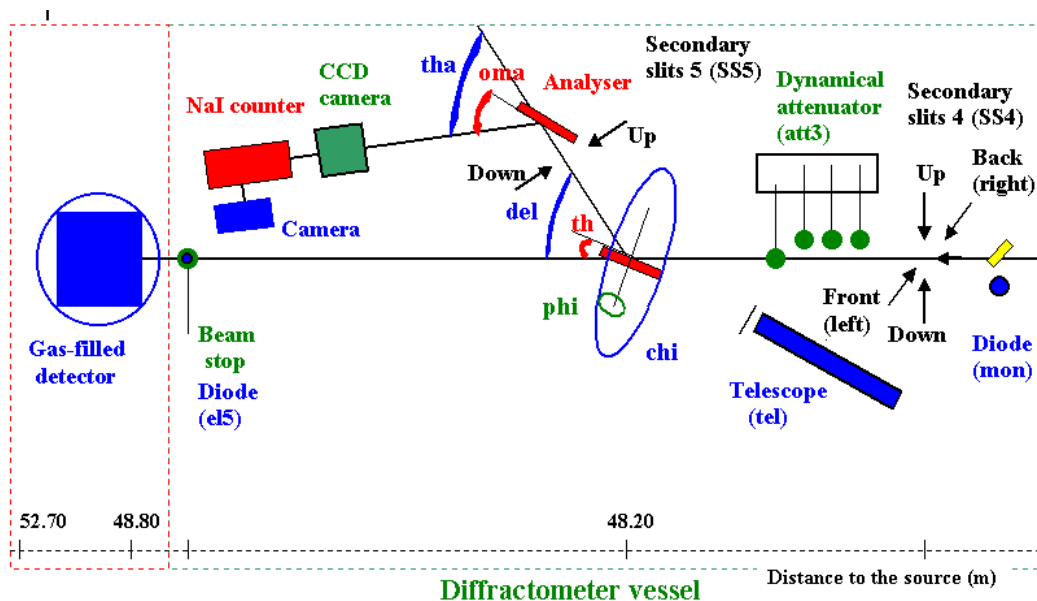


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Meßkonfiguration der ID01 (http://www.esrf/exp_facilities/ID1/user_guide).

Die Energieauflösung der Anlage ist angegeben mit $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ und der Energiebereich mit $2.1 \text{ eV} \leq E \leq 35 \text{ keV}$.

Die Anlage besteht aus einem Doppel-Kristall-Monochromator, der zwischen zwei Spiegeln sitzt. Diese Anordnung gewährleistet einen in seiner Position unveränderlichen Brennpunkt, während die Energieeinstellung vollzogen wird. Der Röntgenstrahl wird vertikal am ersten Spiegel reflektiert und parallelisiert den Strahl. Dadurch wird die Divergenz in vertikaler Richtung, die nach der Reflexion am ersten Silicium-Monochromator noch vorhanden ist, korrigiert. Der erste Spiegel wird mit Wasser gekühlt. Die Strahldivergenz in horizontaler Richtung wird durch den zweiten Silicium-Kristall vollständig korrigiert. Ein fest positionierter Strahlfänger schneidet die Bremsstrahlung und sonstige parasitäre Strahlung heraus. Abschließend dient ein zweiter Spiegel dazu, den Strahl optimal zu fokussieren.

5.4.4 Durchführung der Messung und Auswertung

Streukurven des Polyelektrolyten P4I wurden an der L_{III} -Kante von Iod ($E \cong 4,57$ keV) aufgenommen. Die Problematik der Messungen bei dieser Energie besteht darin, daß nicht mit Probenhaltern aus Quarzglas gearbeitet werden kann, da das Material selbst die Strahlung vollständig absorbiert. Geeignet dafür ist eine Kunststoffolie aus Nalophan, die in diesem Energiebereich keine Absorption zeigt. Die Schwierigkeit bei diesem Material ist jedoch, daß die Probendicke nicht exakt eingestellt werden kann. Das Folienfenster reagiert empfindlich auf Druckschwankungen, weshalb sich die Probendicke mit der Zeit verändert. Deshalb wurde eine sehr kurze Messzeit ($t < 5$ min) gewählt und mehrere Wiederholungen durchgeführt. Die Probenhalterung für diese Messungen wurde von T. Nawroth zur Verfügung gestellt.

Die L_{III} -Kante von Iod war sichtbar, wie mit einer 8 molaren KI-Lösung gezeigt wurde (Abbildung 5.14).

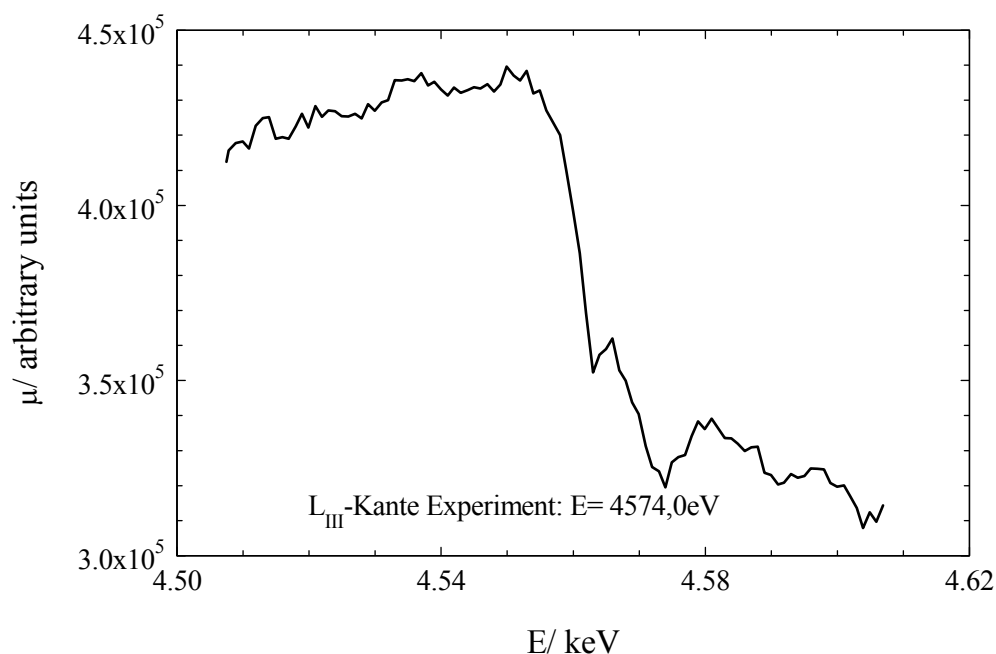


Abbildung 5.14: L_{III} -Kante von Iod, gemessen mit einer 8 molaren KI-Lösung.

Es wurde eine Energieverschiebung des experimentellen Werts für die L_{III} -Kante von 16.9 eV festgestellt, die in der Auswertung berücksichtigt wurde.

Alle zweidimensionalen binären Rohdatensätze wurden mit Hilfe des Grafikprogramms Fit2D einer von P. Boesecke erstellten Software in eindimensionale ASCII-Datensätze transformiert. Der Streuvektor ist in nm^{-1} angegeben und die Streuintensität in m^{-1} . Auf die Probendicke wurde bei der Normalisierung korrigiert. Anschließend wurde mit Hilfe einer Wassermessung die absolute Streuintensität bestimmt. Es wurde hier genauso verfahren, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

5.5 Bestimmung des partiell spezifischen Volumens

In der Röntgenkleinwinkelstreuung wird für die Untergrundkorrektur der Volumenbruch des gelösten Polymers benötigt. Diesen berechnet man unter Verwendung des partiell spezifischen Volumens des Polymeren in Lösung v_p

$$\phi_p = \frac{m_p \cdot v_p}{m_{ges} \cdot v_{ges}} \quad \text{Gleichung 5.7}$$

mit der Masse m_p des Polymeren, der Gesamtmasse der Lösung $m_{ges} = m_p + m_L$ und dem spezifischen Volumen der Lösung v_{ges} .

Die Definition des partiellen spezifischen Volumens v_p lässt sich aus dem partiellen molaren Volumen \bar{v}_i ableiten [Adam et al. 1988]. Für ein Zweikomponentensystem ist \bar{v}_i die auf ein Mol bezogene Volumenzunahme der Komponente 1 (entspricht dem Lösungsmittel) in der Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, wenn die Molzahl n der Komponente 2 (entspricht dem Polymeren) verändert wird [Atkins 1990]:

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad \text{Gleichung 5.8}$$

Gleichung 5.8 lässt sich umschreiben mit der Einführung der Molmasse des Polymeren M_p und seiner Masse in Lösung m_p

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = M_p \left(\frac{\partial V}{\partial m_2} \right)_{T,P,m_2} = M_p v_p \quad \text{Gleichung 5.9}$$

mit dem partiell spezifischen Volumen v_p des Polymeren in Lösung. Für eine binäre Mischung erhält man unter der Voraussetzung der Additivität der partiell spezifischen Volumen v_p und v_L [Adam et al. 1988; Atkins 1990]

$$v \approx (v_p - v_L^0) \chi_p + v_L^0$$

Gleichung 5.10

mit dem spezifischen Volumen der Lösung v bei der Zusammensetzung, die gegeben ist durch den Massenbruch $\chi_p = m_p / m_{ges}$ des Polymeren. Trägt man nun das experimentell bestimmte spezifische Volumen $1/\rho$ einer Lösung mit gegen ihren Massenbruch χ_p auf und extrapoliert für $\chi_p \rightarrow 1$, so erhält man aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt der Geraden das partiell spezifische Volumen des Polymeren v_p . v_p und v_L sind im allgemeinen abhängig von der Zusammensetzung der Mischung [Atkins 1990]. Für sehr kleine Polymerkonzentrationen kann man jedoch von einer linearen Änderung des spezifischen Volumens der Lösung ausgehen [Casassa und Eisenberg 1964; Adam et al. 1988].

Die Dichtemessungen wurden mit einem Dichtemeßgerät kombiniert aus einem digitalen Auswertegerät DMA 60 und einer externen Meßzelle DMA 602 (Anton Paar AG, Graz, Austria) durchgeführt.

Die Dichtebestimmung beruht auf der Messung der Schwingungsdauer eines mit der Meßflüssigkeit gefüllten U-förmigen Rohres aus Glas.

Die Meßgenauigkeit wurde mit KI-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen überprüft. Dabei ergab sich begrenzt durch die Leistung des Thermostaten, der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ bei Messungen im Temperaturbereich von 22°C - 25° erzielt, für die Dichte eine Meßgenauigkeit von $\pm 0.0003 \text{ g/cm}^3$. Die Messungen wurden bei 25°C durchgeführt. Für jede Meßreihe wurden zuvor die Apparatekonstanten bestimmt.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Beschreibung der untersuchten Polyelektrolytsysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolytsysteme bestehen aus einem Poly(p-phenylen)-Rückgrat, aufgrund dessen sie als steife stäbchenförmige Polymere betrachtet werden können [Farmer et al. 1983; Galda 1994; Vanhee et al. 1996]. Da die Makromoleküle pro Monomereinheit je zwei n-Hexyl-Seitenketten mit kationischen Ammoniumgruppen besitzen, wird die Steifigkeit durch die Abstoßung der Ladungen noch zusätzlich erhöht. Die polaren Seitengruppen bewirken außerdem eine sehr gute Wasserlöslichkeit, so daß die Lösungseigenschaften durch den hydrophoben Kern des Makromoleküls kaum beeinflusst werden.

Alle Polyelektrolyte wurden von Matthias Wittemann synthetisiert [Wittemann 2000]. Das Poly(p-phenylen)-Rückgrat wurde durch eine Precursor-Route, wie sie in Brodowski et al. beschrieben ist [Brodowski et al. 1996], hergestellt. Die Seitengruppen des Polyelektrolyten P4I mit vier Ladungen pro Monomereinheit und einem Ladungsparameter $\xi=6.65$ ($T=25^{\circ}\text{C}$) (Abbildung 6.2) wurden im Unterschied zu den zweifach geladenen Systemen P2I und P2MeI mit Ladungsparameter $\xi=3.32$ ($T=25^{\circ}\text{C}$) (Abbildung 6.1) in einer zwei-Stufen-Quarternisierungsroute [Wittemann et al. 1998] angebracht. Die Charakterisierung der Systeme erfolgte am ungeladenen Precursor mittels NMR-Spektroskopie und Membran-Osmometrie. Der Substitutionsgrad der Polyelektrolyten liegt über 99%, was durch NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte [Wittemann 2000]. Die Reinigung erfolgte mit Umkehrosmose gegen reines Wasser (Millipore Milli-Qplus). Aus der Synthese erhält man das System mit dem Gegenion Iodid, woraus sich die entsprechenden Systeme mit dem Gegenion Chlorid durch Ultrafiltration gegen 0.02 molare KCl herstellen lassen [Blaul et al. 2000].

Somit stehen insgesamt fünf chemisch modifizierte Systeme zur Verfügung, anhand derer die Auswirkung verschiedener Einflußgrößen auf die Gegenionenverteilung systematisch untersucht werden können. Mit dem System P4I, das im Vergleich zu P2I eine doppelt so große Ladungsdichte aufweist, soll geklärt werden wie sich der Ladungsparameter auf die Gegenionenverteilung auswirkt. Mit P2Cl und P4Cl wird der Einfluß der Gegenionen und mit P2MeI der Einfluß des Makroions untersucht. Mit dem Polyelektrolyten P2I werden Experimente mit unterschiedlichen Molekulargewichten durchgeführt. In weiteren

Untersuchungen wird durch Variation der Konzentration der Polyelektrolytlösung und durch Fremdsalzzugabe die Abhängigkeit von der Ionenstärke betrachtet.

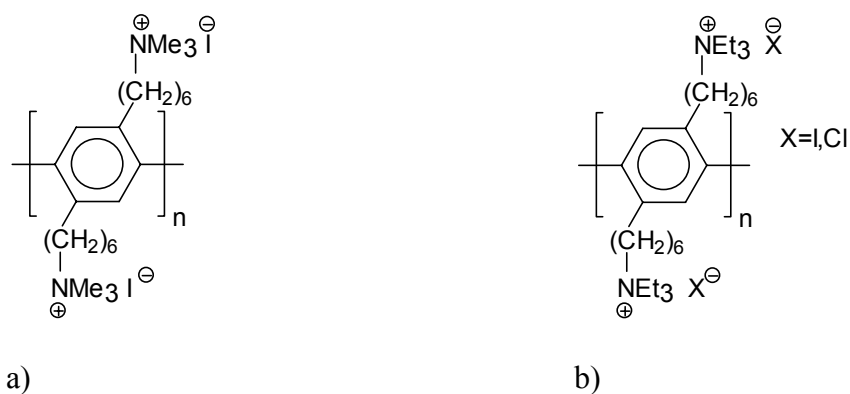


Abbildung 6.1: Polyelektrolyt mit zwei Ladungsgruppen pro Monomereinheit: a) PMe2I;

b) P2X mit $X = \text{Cl}, \text{I}$.

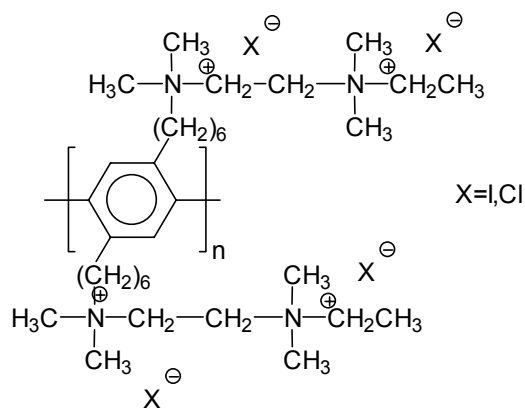


Abbildung 6.2: Polyelektrolyt mit vier Ladungsgruppen pro Monomereinheit (P4X).

Die folgenden Daten werden für die Auswertung zugrunde gelegt:

	P2I			P2Cl	P2MeI
$M_0/ \text{ g/mol}$	699			515	614
$n_e/$ $e/\text{Monomereinheit}$	356			284	308
$l/ \text{ nm}$	0.43				
$M_n/ \text{ g/mol}$	14000	26600	45400	19600	12300
P_n	20	38	65	38	20
$L_P/ \text{ nm}$	9	17	28	17	9
$\nu_P/ \text{ cm}^3/\text{g}$	0.798			0.909	0.732
ξ	3.32				

	P4I	P4Cl
$M_0/ \text{ g/mol}$	1040	674
$n_e/$ $e/\text{Monomereinheit}$	512	368
$l/ \text{ nm}$	0.43	
$M_n/ \text{ g/mol}$	39600	25600
P_n	38	38
$L_P/ \text{ nm}$	17	17
$\nu_P/ \text{ cm}^3/\text{g}$	0.616	
ξ	6.65	

Tabelle 6.1: M_0 : Molmasse einer Monomereinheit mit Gegenionen in g/mol, n_e : Zahl der Elektronen pro Monomereinheit in Elektronen, l : Länge der Monomereinheit in nm, M_n : Zahlenmittel der Molmasse in g/mol [Wittemann 2000], P_n : Polymerisationsgrad [Wittemann 2000], L_P : Persistenzlänge in nm mit $L_P = l \cdot P_n$, ν_P : partiell spezifisches Volumen des Polymeren in Lösung in cm^3/g (Bestimmung s. Kapitel 5.5), ξ : Ladungsparameter bei 25°C (Berechnung s. Kapitel 3).

6.2 Vorgehensweise bei der Interpretation der Streukurven

Wie schon in Kapitel 3 erläutert wurde, kann die Beschreibung der Elektronendichteverteilung der Probe durch Fourier-Transformation der Streuintensität erhalten werden. Obwohl diese Methode durchführbar ist, hat sie mehrere Nachteile. Zum einen werden die experimentellen Ergebnisse nur in einem limitierten Streuvektorbereich erhalten, was bei der Rücktransformation in den Ortsraum zu Abbrucheffekten führt [Glatzer und Kratky 1982]. Zusätzlich hat man einen Informationsverlust durch die Mittelung der Streuintensität über alle Orientierungen im Raum, weshalb die dreidimensionale Struktur durch eine eindimensionale Funktion repräsentiert wird. Die Quadrierung der Amplitude bedingt außerdem den Verlust der Phaseninformation.

In den letzten Jahren hat es sich deshalb erwiesen [Wu et al. 1988; Dingenouts und Ballauff 1993], ein geeignetes Strukturmodell im Ortsraum zu konstruieren und dieses in den inversen Raum zu transformieren. Durch eine Anpassung der berechneten Streufunktion an die experimentellen Daten kann so die Struktur der Probe ermittelt werden. Mit dieser Methode ist man jedoch auf Zusatzinformationen aus Ergebnissen von unabhängigen Experimenten angewiesen. Wichtige Informationen sind die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Probe, seine Molmasse und Polydispersität und seine äußere Form. Diese Zusatzinformationen führen zu einer erheblichen Einschränkung der Fitparameter bei der Anpassung der Streukurven. Wird außerdem die Kontrastvariationstechnik verwendet, kann die Analyse noch verfeinert und die innere Struktur der Teilchen bestimmt werden, wie es oft mit alternativen Methoden wie beispielsweise der Elektronenmikroskopie nicht möglich ist. Da in dieser Arbeit eine für die Polyelektrolytsysteme charakteristische Verteilungsfunktion der Gegenionen überprüft werden sollte, erfolgte die Analyse der gemessenen Streuintensitäten im Fourierraum durch die Anpassung berechneter Streukurven.

In dem folgenden Abschnitt wird nun beschrieben, wie bei der Modellanpassung der SAXS und ASAXS-Daten vorgegangen wurde.

Grundlegend für die Modellanpassung ist die Berücksichtigung aller Elektronen des untersuchten Probevolumens, da man aus der Vorwärtsstreuung für $I(q=0)$ das Molekulargewicht des Moleküls erhalten muß. Dies bedeutet, daß alle Elektronen des Polyelektrolyten, sowohl die Elektronen des Makroions als auch die Elektronen der Gegenionen, zur Streuung beitragen.

Zur Beschreibung der Streuintensität des kettensteifen Polyelektrolytmoleküls wird, wie in Kapitel 4 dargestellt, das Zellmodell verwendet. In einer Zelle liegt das Makroion coaxial gestreckt umgeben von seinen Gegenionen vor (Abbildung 6.3a)). Die Streuintensität einer Zelle wird nun berechnet durch Aufsummation dünner Scheiben, die einer Monomereinheit des Polyelektrolyten entsprechen. Die Exzeßelektronendichteverteilung innerhalb einer Scheibe setzt sich zusammen aus einer homogenen Exzeßelektronendichteverteilung des Makroions $\Delta\rho_{rod}(r_c)$ mit dem Radius a in den Grenzen $0 < r_c < a$ und der radialsymmetrischen Exzeßelektronendichteverteilung der Gegenionen (Abbildung 6.3b), 6.3c)). Diese ist gegeben durch die analytische Lösung der Poisson-Boltzmann-Verteilung und dem Kontrast eines Gegenions mit $\Delta\rho_c(r_c) = n(r_c) * \Delta f_{ion}$ für $a \leq r_c \leq R_0$.

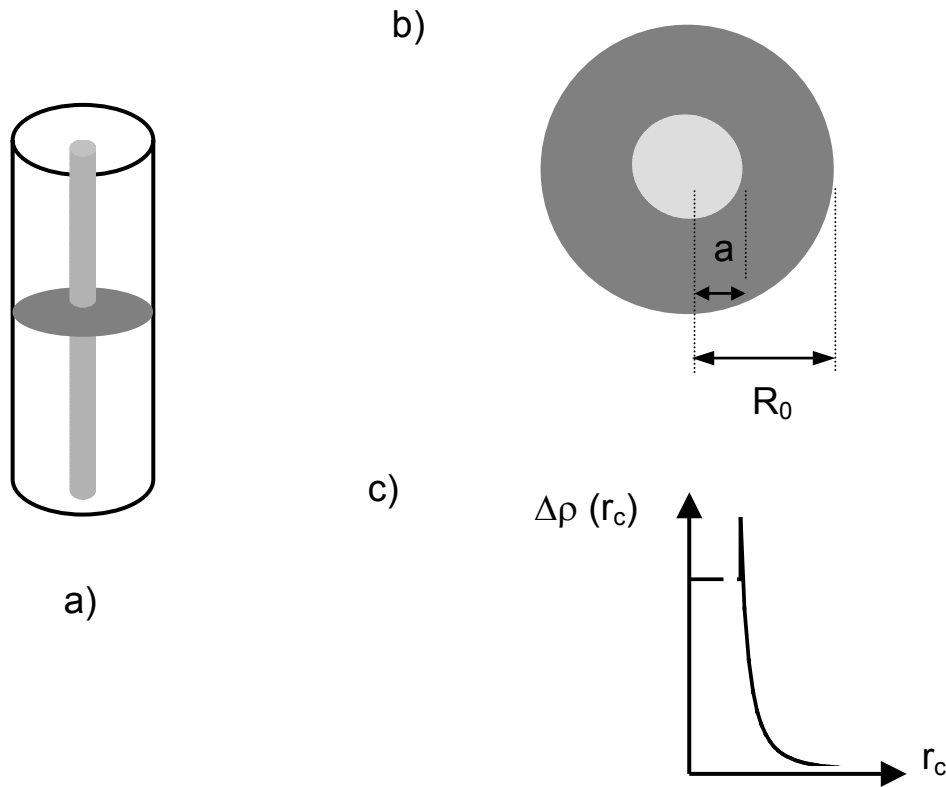


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Zelle: a) 3-D: Zelle, entspricht Polyelektrolyt, b) 2-D: Querschnitt, c) 1-D: Elektronendichteprofil.

Wie schon in Kapitel 3 geschildert wurde, muß für die exakte Berechnung der Streuintensität ihre Energieabhängigkeit mitberücksichtigt werden. Damit erhält man für die Exzeßelektronendichte $\Delta\rho(r_c)$ des Polyelektrolyten den allgemeinen Ausdruck

$$\Delta\rho(r_c) = \begin{cases} \Delta\rho_{rod} & 0 \leq r_c \leq a \\ n(r_c) \cdot (f_0 + f' + i \cdot f'') - \rho_0 V_0 & a < r_c \leq R_o \\ 0 & r_c > R_o \end{cases} \quad \text{Gleichung 6.1}$$

Nach Aufspaltung von $\Delta\rho(r_c)$ in einen energieunabhängigen $\Delta\rho_0(r_c)$ und energieabhängigen Term ergibt sich

$$\Delta\rho(r_c) = \Delta\rho_0(r_c) + n(r_c) \cdot f' + i \cdot n(r_c) \cdot f'' \quad \text{Gleichung 6.2}$$

Einsetzen von $\Delta\rho(r_c)$ aus Gleichung 6.2 in die Streuamplitude $F(q)$ nach Gleichung 3.30 und Multiplikation mit ihrem konjugierten Komplex F^* führt zu (genaue Rechnung s. Anhang)

$$F(q, \alpha) F^*(q, \alpha) = L \frac{\sin(q\alpha L / 2)}{q\alpha L / 2} \cdot (F_{cr}^2[\Delta\rho_0(r_c), q, \alpha] + 2f' F_{cr}[\Delta\rho_0(r_c), q, \alpha] F_{cr}[n(r_c), q, \alpha] + (f'^2 + f''^2) F_{cr}^2[n(r_c), q, \alpha]) \quad \text{Gleichung 6.3}$$

Nach Einsetzen von Gleichung 6.3 in Gleichung 3.31 erhält man die gemessene Streuintensität, die aus drei Beiträgen besteht: Der erste quadratische Term auf der rechten Seite der Gleichung ist der nicht-resonante Streubeitrag $F_{cr}^2[\Delta\rho_0(r_c), q, \alpha]$, der den Hauptanteil der Streuintensität ausmacht. Darin wird allein der energieunabhängige Atomformfaktor f_0 berücksichtigt. Der zweite Beitrag ist ein Kreuzterm aus dem Quadrat der energieunabhängigen Streuamplitude $F_{cr}^2[\Delta\rho_0(r_c), q, \alpha]$ und der energieabhängigen Streuamplitude der Gegenionen $F_{cr}[n(r_c), q, \alpha]$ mit dem realen, dispersiven Atomformfaktor f' . Der dritte Ausdruck kann als Selbstterm bezeichnet werden und besteht nur aus dem resonanten Anteil der Streuer. Er enthält das Quadrat des komplexen Atomformfaktors f'' . Wenn bei Energien der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung, d.h. weit weg von der Absorptionskante der Elemente des untersuchten Systems gemessen wird, so kann für die Berechnung der Streuintensität der Kreuzterm und der Selbstterm aus obiger Gleichung vernachlässigt werden.

In Abbildung 6.4 sind Modellrechnungen für den Einteilchenformfaktor $I_0(q)$ bei der Energie der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung von 8 KeV für das System P4I dargestellt. Bei der Berechnung wurde der energieabhängige Anteil des Kontrastes einmal mitberücksichtigt ($f' = -0.585 e$, $f'' = 6.83 e$ [Cromer und Libermann 1981]) und einmal nur mit dem energieunabhängigen Atomformfaktor f_0 gerechnet. Es ist deutlich erkennbar, daß die energieabhängigen Beiträge keinen Einfluß auf die Streuintensität im auswertbaren Streuvektorbereich zeigen. Deshalb wurden alle Modellanpassungen bei 8 keV nur unter Berücksichtigung des energieunabhängigen Atomformfaktors f_0 berechnet.

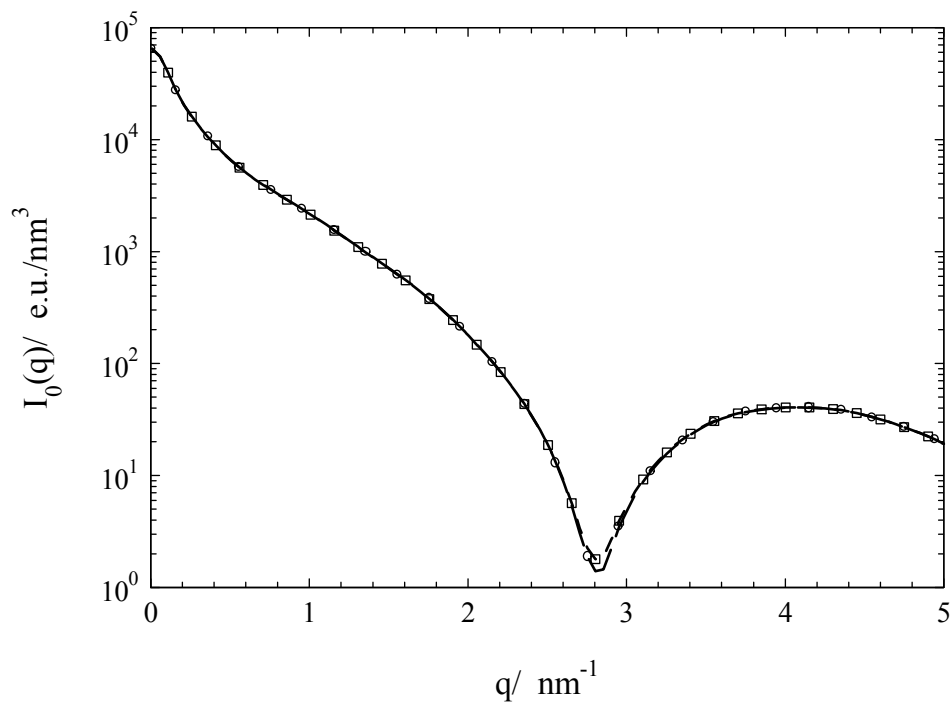


Abbildung 6.4: Vergleich von SAXS und ASAXS-Intensitäten am Beispiel einer Modellrechnung des Systems P4I: □: mit Berücksichtigung des energieabhängigen Atomformfaktors, ○: ohne Berücksichtigung des energieabhängigen Atomformfaktors.

6.3 Durchführung der Modellanpassung

Zu den bekannten Größen des Systems gehören der Zellradius R_0 aus der Einwaage des Polyelektrolyten, der Ladungsparameter ξ aus der chemischen Struktur und der Kontrast $\Delta\rho_G$ der Gegenionen. Für dessen Berechnung wurde der Kristallradius der Gegenionen [Marcus 1983] verwendet, d.h. der maximale Kontrast, der für die Ionen in Lösung möglich ist. Die Überlegung, den Ionenradius aus experimentell bestimmten partiell molaren Ionenvolumen zu verwenden, wurde aus mehreren Gründen verworfen. So können partiell molare Volumen von Salzen in wässriger Lösung negativ sein, wie es beispielsweise bei MgSO_4 der Fall ist [Atkins 1991]. Genauso sind negative partiell molare Volumen von Kationen bekannt, wie dem Na^+ -Ion und dem Li^+ -Ion [Conway 1978]. Daraus läßt sich kein verwendbarer Radius für die Ionen in Lösung berechnen. Die in der Literatur angegebenen partiell molaren Ionenvolumen sind zudem an niedermolekularen Salzlösungen bestimmt worden [Conway 1978]. Sie können deshalb nicht auf Makromoleküle übertragen werden.

Unbekannte Größen sind der Radius des Makroions und sein Kontrast. Da in dieser Arbeit mit den Systemen P2I/P2CL und P4I/P4CL Polyelektrolyte zur Verfügung standen, die sich jeweils nur durch ihre Gegenionen unterscheiden und das gleiche Makroion besitzen, konnte mit Hilfe der SAXS der Parametersatz eindeutig bestimmt werden. Die Kontrastvariation wurde somit nicht durch die Änderung der Elektronendichte des Lösungsmittels sondern durch Variation der Elektronendichte am System selbst durchgeführt. Mit ASAXS konnte im Falle des Systems P4I der Parametersatz aus der SAXS überprüft werden.

Die Modellanpassung erfolgte mit einer Fitroutine basierend auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit Hilfe einer selbst erstellten FORTRAN Funktion. Dabei wurden der Kontaktabstand a und der Makroionenkontrast als zwei voneinander unabhängige Fitparameter behandelt. Zuerst wurde jeweils für das System mit dem Gegenion Iodid bei einem fest gewählten Kontaktabstand der Makroionenkontrast gefittet. Dieser war richtig bestimmt, wenn die Anzahl der Elektronen im Makroion berechnet aus dem Fit der Anzahl der Elektronen des Makroions entsprach. Danach wurde in umgekehrter Weise vorgegangen, d.h. der Makroionenkontrast festgehalten und der Kontaktabstand gefittet. Der daraus

erhaltene Datensatz wurde dann für das System mit dem Gegenion Chlorid verwendet, wobei hier genauso verfahren wurde, d.h. ein Fitparameter wurde festgehalten, der andere angepaßt. Die Fitprozedur wurde mehrmals wiederholt und bei allen gemessenen Konzentrationen durchgeführt, um den endgültigen Parametersatz zu erhalten.

6.4 SAXS-Experiment

6.4.1 Bestimmung des Fluktuationsuntergrundes

Die Polyelektrolytsysteme zeigen im großen Streuvektorbereich einen zusätzlichen Streubeitrag, der durch die Fluktuationen der Gegenionen verursacht wird. Um dies zu zeigen, wurden die gemessenen Systeme auf den Kontrast $\Delta\rho_G$, die Anzahl der Gegenionen pro Wiederholungseinheit und die Anzahl der Makroionen in Lösung normiert. In Abbildung 6.5 ist der Vergleich der entschmierten Streukurven anhand verschiedener Polyelektrolytsysteme dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Streukurven nach der Normierung für einen Streuvektor $q > 3.5 \text{ nm}^{-1}$ zusammenlaufen. Dies sieht man für das System P4I/P4Cl mit unterschiedlichen Gegenionenkontrasten, für das System P2I mit einer kleineren Anzahl an Gegenionen pro Wiederholungseinheit und dem System P2MeI, das sich vom System P2I durch die chemische Konstitution des Makroionengerüsts unterscheidet.

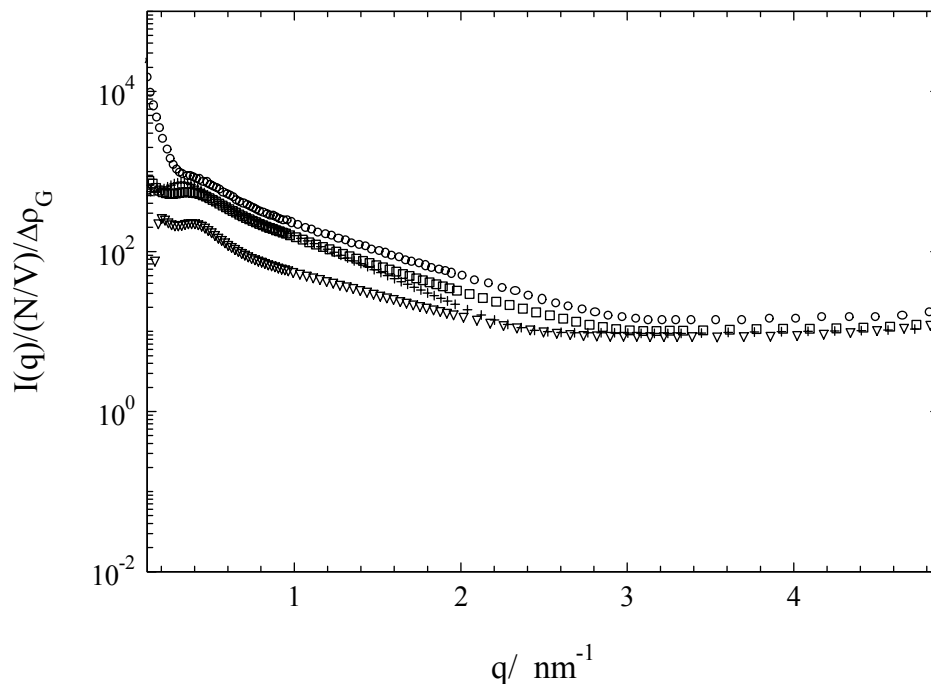


Abbildung 6.5: Entschmierte Streuintensitäten für: \circ : P2I, ∇ : P4Cl, \square : P2MeI, $+$: P4I. $I(q)$ wurde durch die Anzahl der Makroionen in Lösung und den Kontrast und die Anzahl der Gegenionen pro Wiederholungseinheit geteilt.

In Kapitel 3 wurde beschrieben, daß das Integral über die Streuintensität gewichtet mit q^2 eine Konstante ergeben muß. In Abbildung 6.6 ist am Beispiel für die Polyelektrolytsysteme P4I und P4Cl die Auftragung zur Bestimmung der Invariante Q dargestellt. Man erkennt, daß für $q > 3 \text{ nm}^{-1}$ die Streuintensität bei allen Systemen keinen konstanten Auslauf hat, sondern mit zunehmendem Streuvektor ansteigt. Dies zeigt, daß ein zusätzlicher Streubeitrag vorhanden ist, der nicht von der Formstreuung des Teilchens verursacht wird.

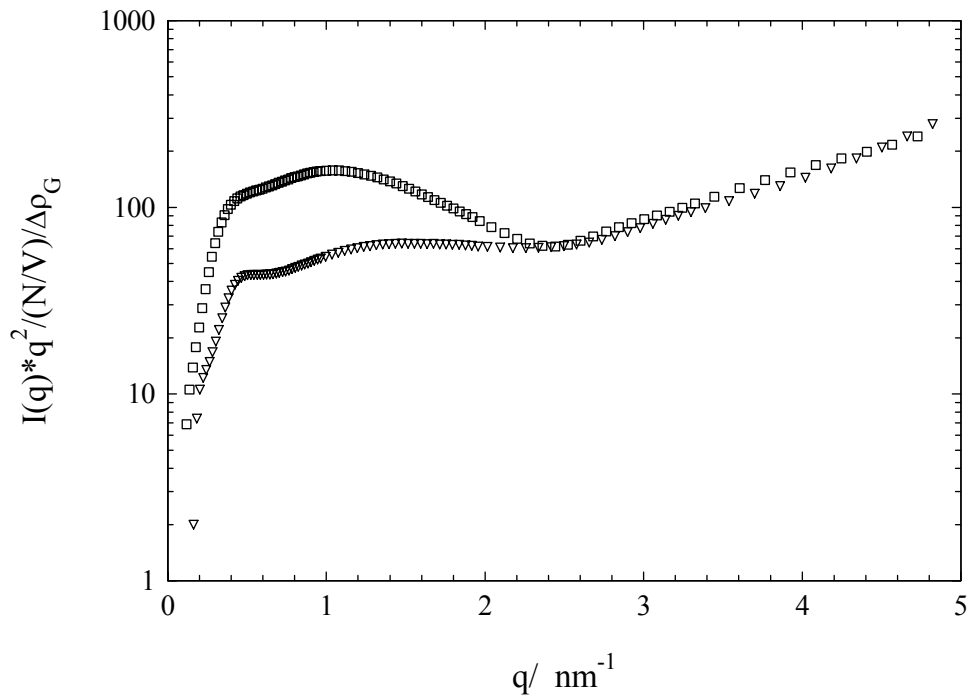


Abbildung 6.6: Auftragung $I(q) \cdot q^2 / (N/V) / \Delta \rho_G$ gegen q für verschiedene Polyelektrolytsysteme: \square : P4I; ∇ : P4Cl.

Der Bereich für $q > 3.5 \text{ nm}^{-1}$ entspricht im Ortsraum einer Länge $d < 1.8 \text{ nm}$. Da in diesem Bereich der Hauptanteil der Streuintensität auf die Elektronendichteverteilung im Querschnitt eines zylinderförmigen Objekts zurückzuführen ist (s. Kapitel 3) und dieser Streubeitrag durch den hohen Kontrast der Gegenionen dominiert wird, betrachtet man hier direkt das Streuverhalten der Gegenionen. Durch die Steifigkeit des Polyelektrolyten lassen sich Beiträge durch eine Konformationsveränderung ausschließen. Die Seitenarme des Moleküls mit den dazugehörigen Gegenionen sind jedoch nicht fixiert und unterliegen der Brownschen Molekularbewegung. Damit erhält man einen zusätzlichen Streubeitrag durch die Fluktuationen der Gegenionen. Er ist statistisch unabhängig von der Streuung des Gesamtsystems. Deshalb kann er experimentell korrigiert werden wie es in ähnlicher Weise

für Latex-Systeme durchgeführt wird [Ruland 1971; Koberstein et al. 1980]. In den Arbeiten von Koberstein et al. wurden dazu verschiedene empirische Methoden vorgeschlagen. Für diese Systeme hat sich die exponentielle Form am geeignetsten erwiesen

$$I_{FI} = A \cdot \exp(B \cdot q^2)$$

Gleichung 6.4

Nach Gleichung 6.4 lassen sich die Parameter A und B mit Hilfe eines Fits an die Gesamtstreuung im großen Winkelbereich bestimmen. A erhält man aus der Extrapolation von q gegen den Streuwinkel 0.

Die Korrektur ist am Beispiel des Polyelektrolytsystems P4I in Abbildung 6.7 dargestellt. Der Fitbereich wurde für $q > 3.5 \text{ nm}^{-1}$ gewählt, wo die Fluktuationsstreuung dominiert. Eingezeichnet ist auch der statistische Fehler (s. Kapitel 5), der die Grenze im großen Streuwinkelbereich für die Dateninterpretation festlegt.

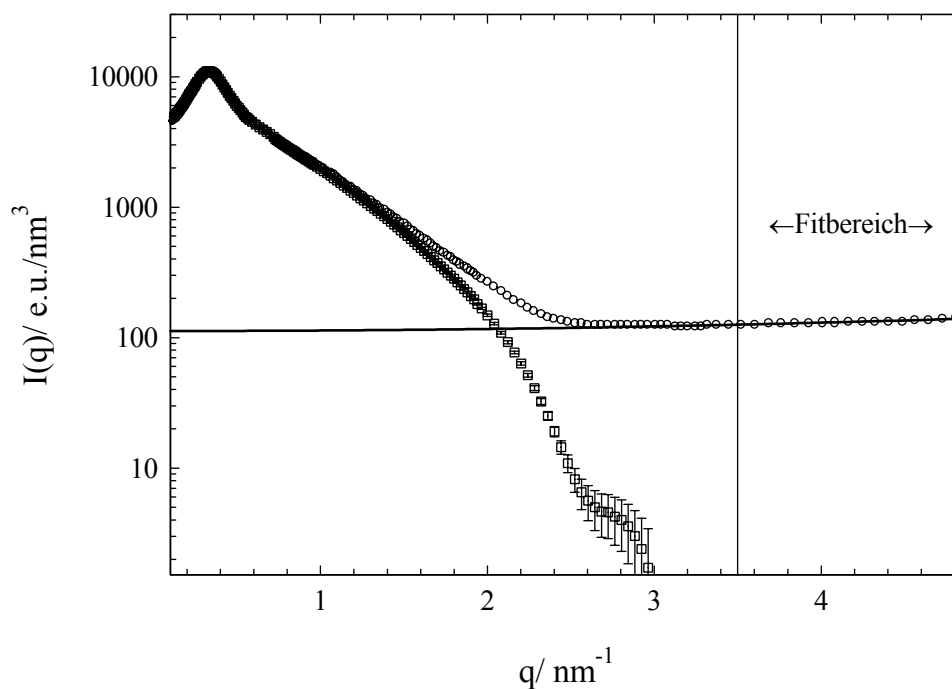


Abbildung 6.7: Korrektur auf Fluktuationen der Gegenionen am Beispiel von P4I: O: Experimentelle Streukurve vor der Korrektur; □: Experimentelle Streukurve nach der Korrektur.

6.4.2 Betrachtung der Auswirkung verschiedener Parameter auf den Einteilchenformfaktor

6.4.2.1 Auswirkung der Konzentration

Nach der Poisson-Boltzmann-Theorie ist die Gegenionenverteilung abhängig von der Konzentration der Makroionen (s. Kapitel 4). Je größer die Zahl der Makroionen in Lösung ist, desto kleiner wird der Zellradius. Um nun festzustellen, ob sich die Zellgröße und die daraus resultierenden Unterschiede in der Ionenverteilung auch in der Streuintensität bemerkbar machen, wurden Modellrechnungen für P2I und P4I bei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die berechneten Streuintensitäten der Einteilchenformfaktoren wurden auf den Volumenbruch normiert und sind in Abbildung 6.8 für P2I und Abbildung 6.10 für P4I dargestellt. In den Diagrammen ist zusätzlich der maximale Streuvektor dargestellt, der die Grenze für den interpretierbaren Datenbereich kennzeichnet. Er wurde durch die Betrachtung des statistischen Fehlers nach dem Abzug des Fluktuationsuntergrundes bestimmt.

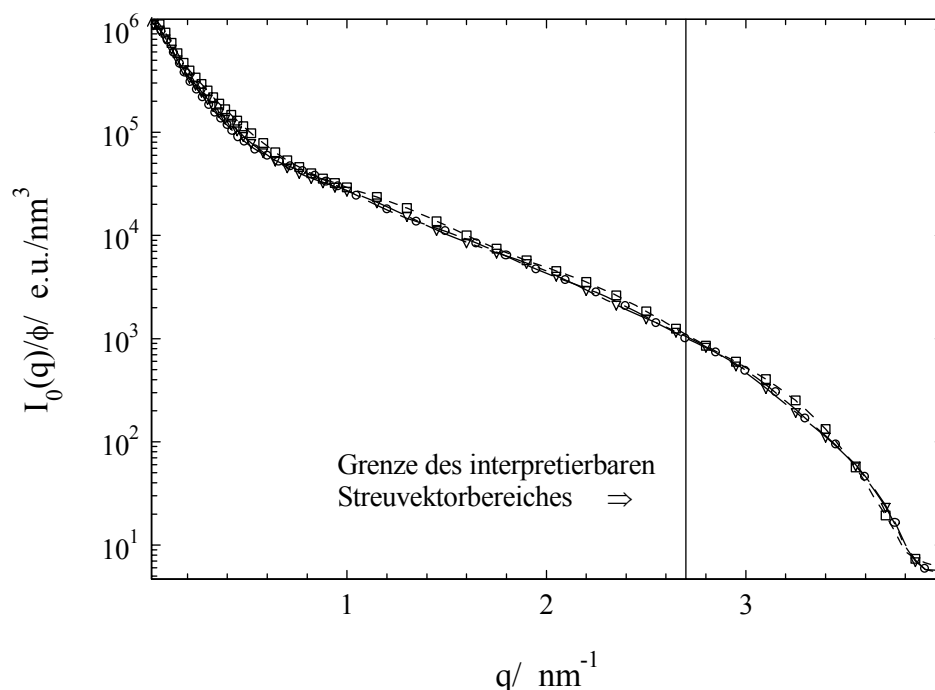


Abbildung 6.8: Berechneter Einteilchenformfaktor $I_0(q)$ für P2I bei \square : $\phi=0.015$, ∇ : $\phi=0.012$, \circ : $\phi=0.008$.

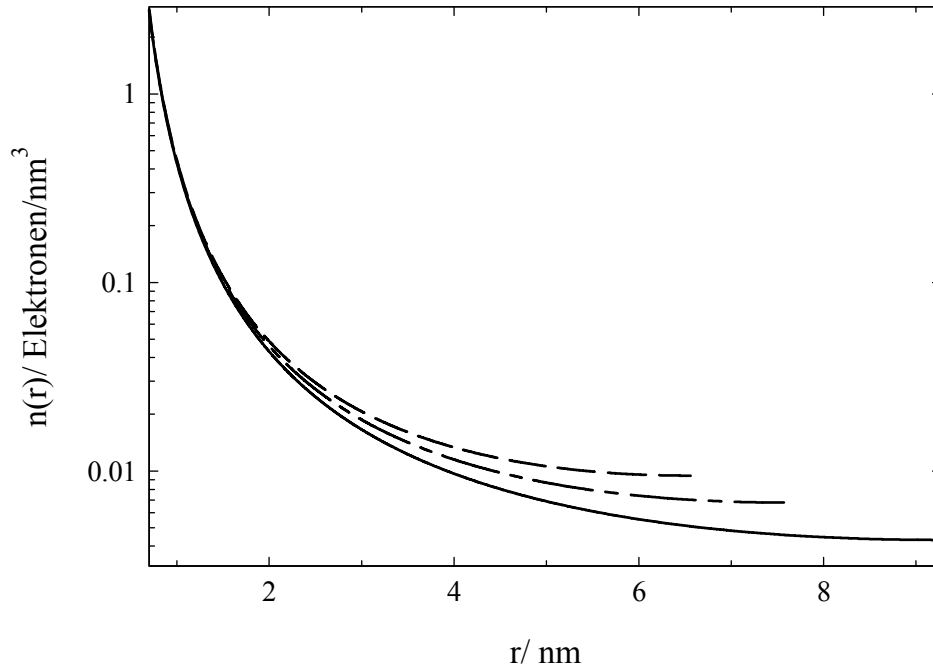


Abbildung 6.9: Gegenionenverteilung $n(r)$ für P2I. Die Kurven entsprechen von oben nach unten den Volumenbrüchen $\phi=0.015$, $\phi=0.012$, $\phi=0.008$.

Es ist deutlich zu erkennen, daß nach der Normierung auf den Volumenbruch für $q > 0.8 \text{ nm}^{-1}$ die Streukurven im interpretierbaren Winkelbereich zusammenfallen. Abbildung 6.9 zeigt die Gegenionenverteilung $n(r)$ aufgetragen gegen den Radius r für P2I. Anhand dieser Darstellung wird klar, daß die Gegenionenverteilung in unmittelbarer Nähe des Makroions für $q < 2 \text{ nm}^{-1}$ von der Zellgröße wenig beeinflußt wird.

Auch für das System P4I mit dem doppelt so großen Ladungsparameter normieren die Streukurven auf den Volumenbruch für $q > 0.6 \text{ nm}^{-1}$ (Abbildung 6.10). Genauso sieht man in der Gegenionenverteilung in Abbildung 6.11 für $r < 2.5 \text{ nm}$ nur noch eine geringfügige Beeinflussung durch die Änderung des Zellradius. Damit wirkt sich die Änderung des Zellradius nicht auf den Einteilchenformfaktor für $q > 0.6 \text{ nm}^{-1}$ aus. Aus der Betrachtung der Gegenionenverteilung läßt sich schließen, daß die SAXS-Messung sensitiv auf die Gegenionendichte in unmittelbarer Nähe des Makroions ist.

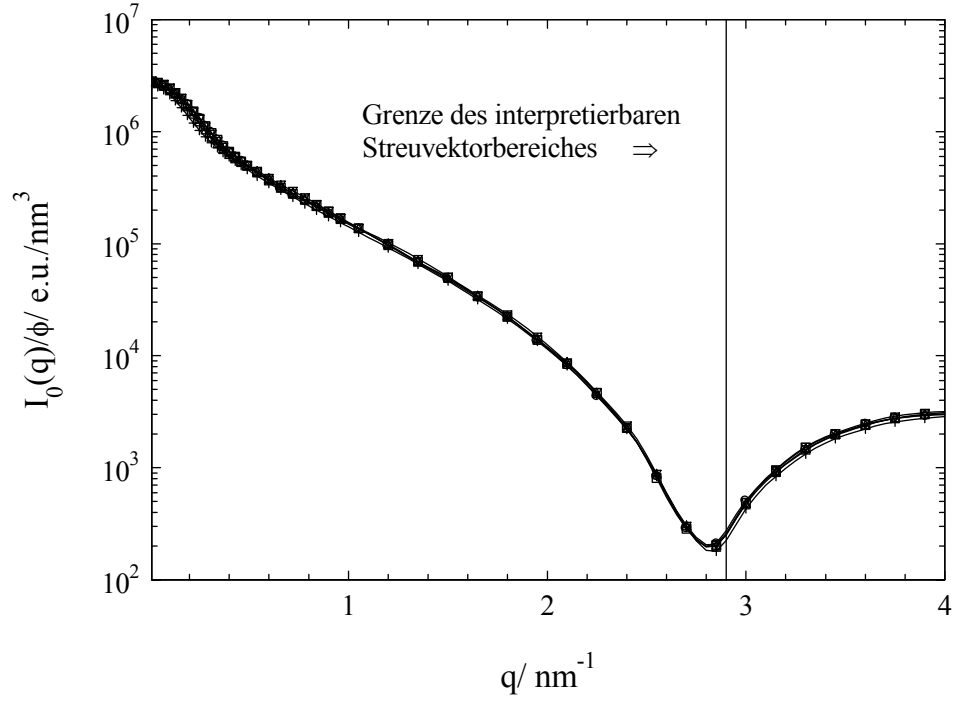


Abbildung 6.10: Berechneter Einteilchenformfaktor $I_0(q)$ für P4I für \circ : $\phi=0.0125$, \square : $\phi=0.009$, ∇ : $\phi=0.006$, $+$: $\phi=0.004$.

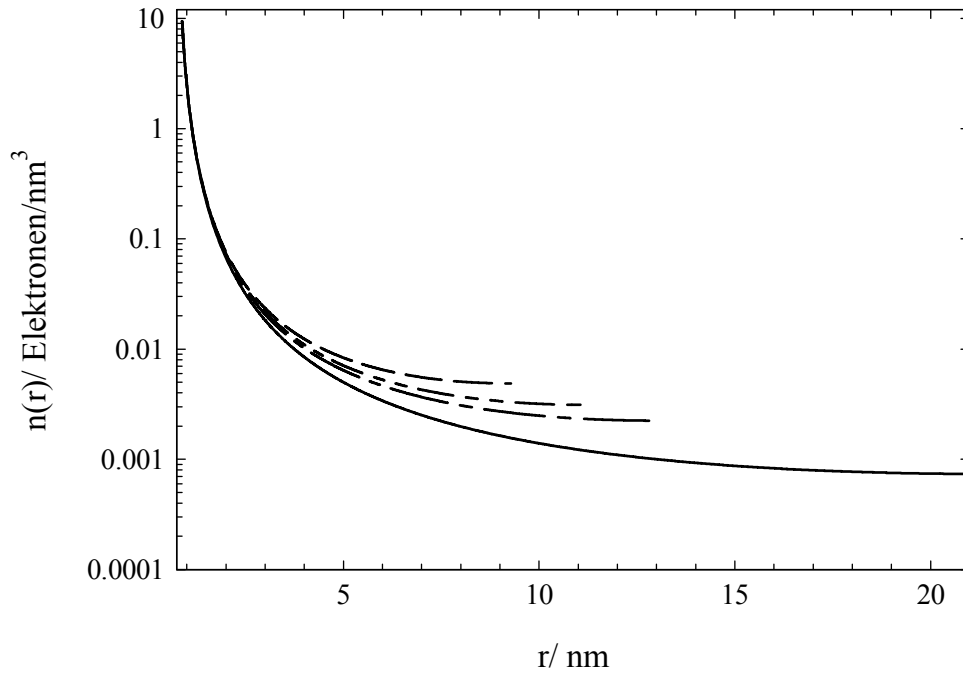


Abbildung 6.11: Gegenionenverteilung $n(r)$ für P4I. Die eingezeichneten Kurven entsprechen von oben nach unten den Volumenbrüchen $\phi=0.0125$, $\phi=0.009$, $\phi=0.006$, $\phi=0.004$.

6.4.2.2 Auswirkung des Ladungsparameters

Messungen des osmotischen Koeffizienten am System P2I zeigen, daß sich die experimentellen Daten mit der Poisson-Boltzmann-Verteilung nur beschreiben lassen, wenn der Ladungsparameter des Systems erhöht wird [Blaul 2000]. Für flexible Polyelektrolyten wurde eine Zunahme des Ladungsparameters mit einem kleineren Ladungsabstand [Auer und Alexandrowitz 1969; Dolar 1974] begründet. Für kettensteife Polyelektrolyte mit einer großen Persistenzlänge ist dieses Argument fraglich. Da der Ladungsparameter auch von der Bjerrumlänge des Lösungsmittels abhängt, die proportional zur Dielektrizitätskonstante ist, kann eine Erhöhung des Ladungsparameters auch auf die Änderung der Dielektrizitätskonstante in unmittelbarer Umgebung des Makroions zurückgeführt werden [Blaul 2000].

Die berechneten Gegenionenverteilungen zeigen (Abbildung 6.13 und Abbildung 6.15), sowohl für das System P2I als auch P4I, daß die Erhöhung des Ladungsparameters zu einer Zunahme der Elektronenzahl in der Gegenionenschicht führt. Für das System P2I ist der Effekt im interpretierbaren Streuvektorbereich mit dem Experiment nicht nachzuweisen (Abbildung 6.12). Eine Erhöhung des Ladungsparameters um 10% bewirkt einen Unterschied in der Streuintensität um etwa 11%. Für das System P4I hat ein Anstieg des Ladungsparameters um 10% jedoch einen signifikanten Unterschied (Abbildung 6.14). Die Streuintensität nimmt um etwa 18% zu. Das System P4I weist einen höheren Kontrast als das System P2I auf. Deshalb ist der Unterschied größer und liegt nicht mehr im Bereich des experimentellen Meßfehlers.

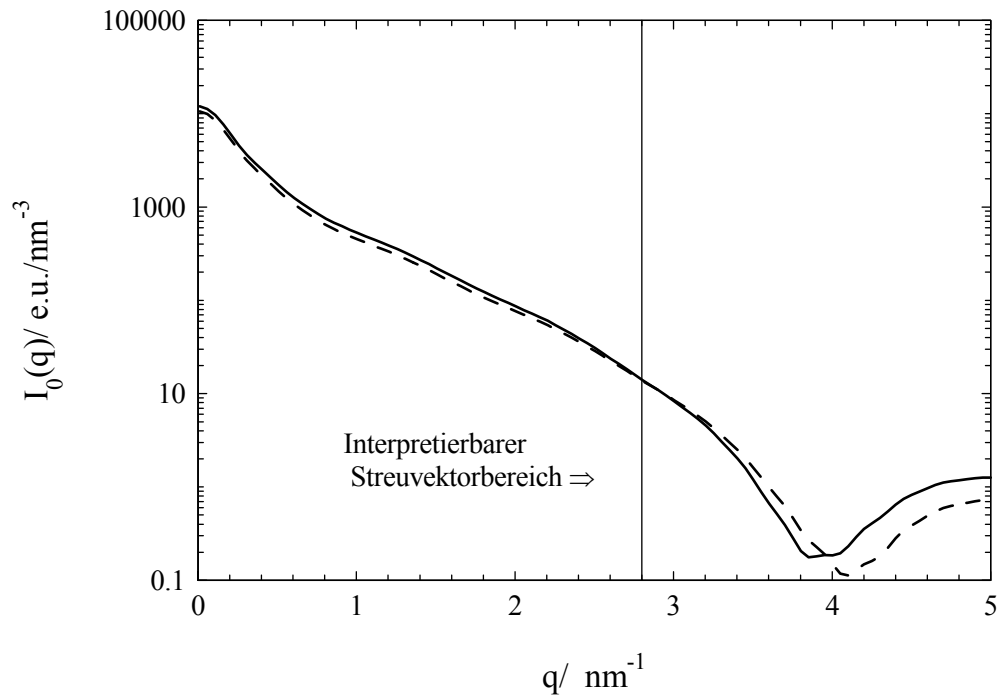


Abbildung 6.12: Einteilchenformfaktor für P2I für unterschiedliche Ladungsparameter: - - : $\xi = 3.32$; -: $\xi = 3.7$.

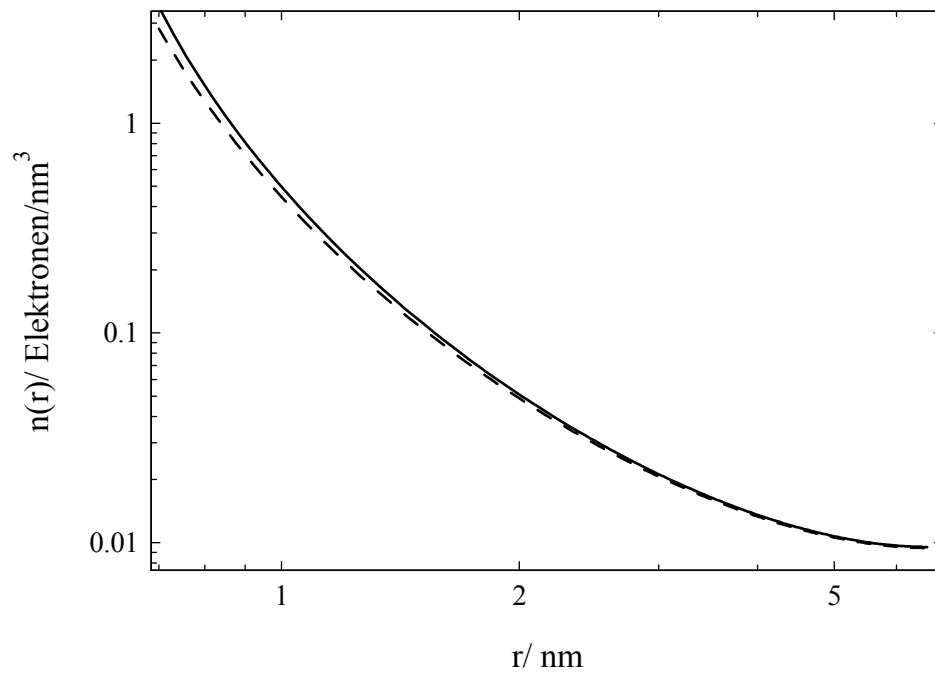


Abbildung 6.13: Gegenionenverteilung $n(r)$ für P2I: - - $\xi = 3.32$; -: $\xi = 3.7$.

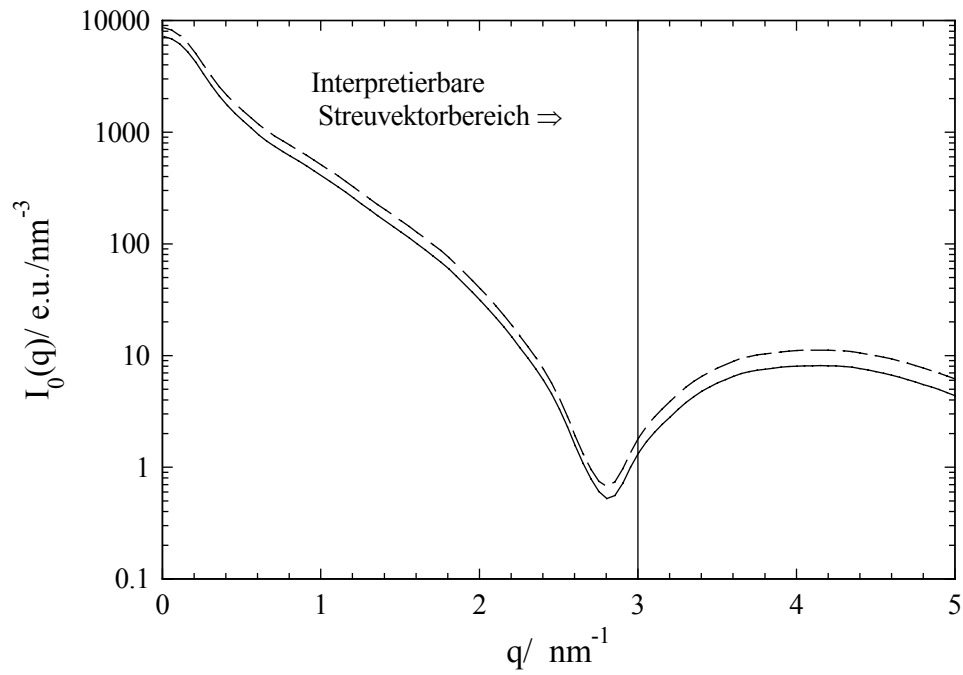


Abbildung 6.14: Einteilchenformfaktor für P4I für unterschiedliche Ladungsparameter. - : $\xi=6.65$; --: $\xi=7.3$.

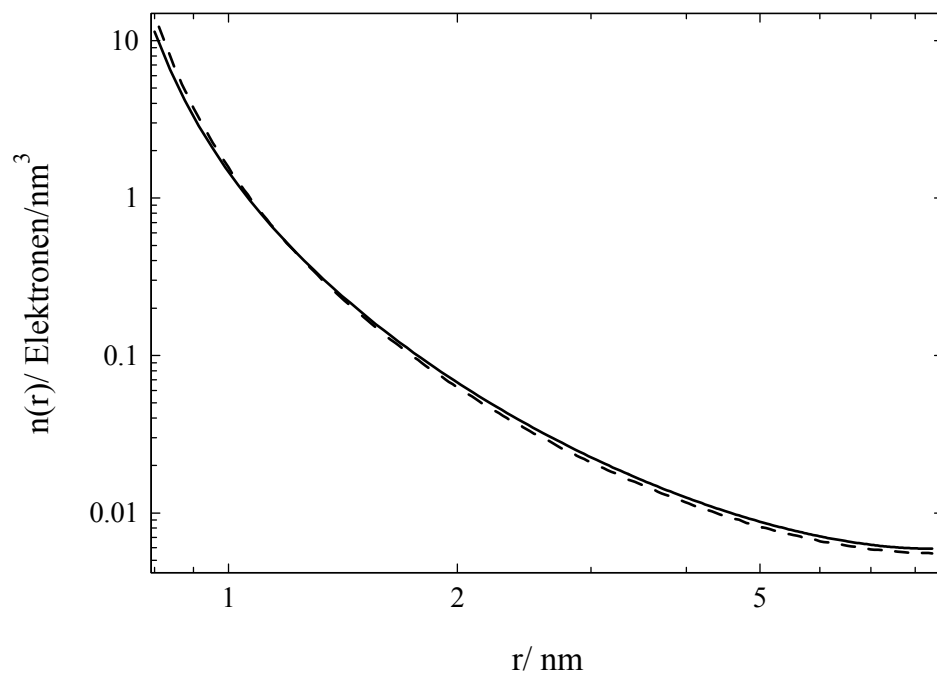


Abbildung 6.15: Gegenionenverteilung $n(r)$ für unterschiedliche Ladungsparameter: - : $\xi=6.65$; --: $\xi=7.3$.

6.4.3 Ergebnisse der Modellanpassung

6.4.3.1 Bestimmung des Fitbereiches

Zur Anpassung des Formfaktors des kettensteifen Polyelektrolytmolküls mußte zunächst bestimmt werden, welchen Einfluß der Polymerisationsgrad hat. Dazu wurden Streukurven des Systems P2I bei drei verschiedenen Polymerisationsgraden aufgenommen. Zur Interpretation der Ergebnisse wurden Modellrechnungen für das System bei den entsprechenden Längen durchgeführt. In Abbildung 6.16 sind die berechneten Einteilchen-Formfaktoren $I_0(q)$ abgebildet für die Zahlenmittel des Polymerisationsgrades $P_n = 20, 40, 60$ (entspricht den Längen $L_n = 8, 18, 25 \text{ nm}$).

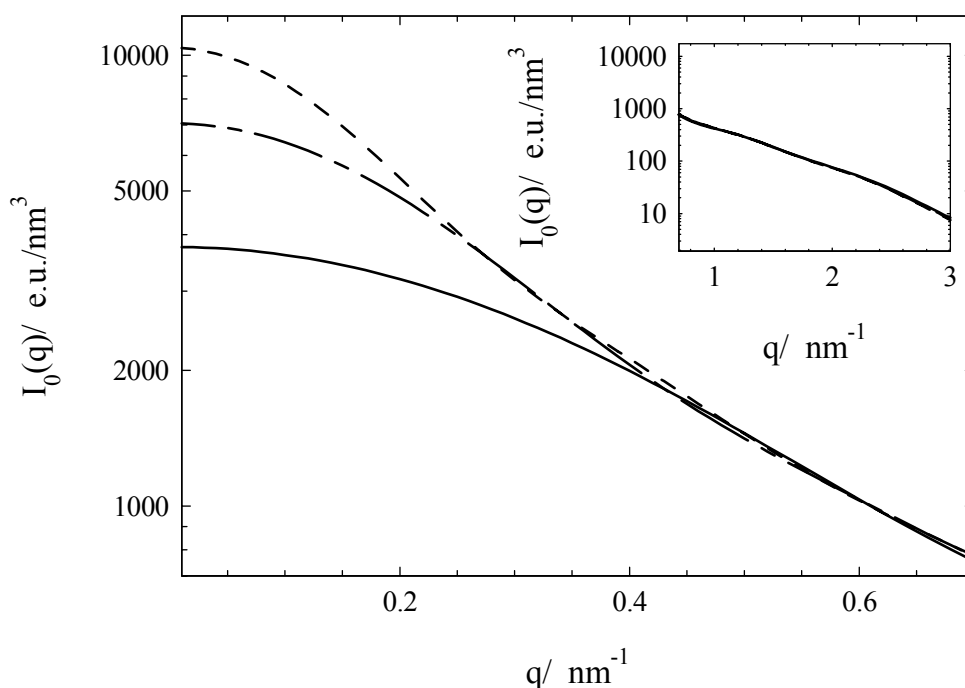


Abbildung 6.16: Einteilchenformfaktor für P2I mit: — $P_n = 20$; -- $P_n = 40$; - - $P_n = 60$

Man sieht, daß die Länge für $q > 0.6 \text{ nm}^{-1}$ keinen Einfluß im erfaßbaren Streuvektorbereich mehr hat. Im Inset ist der gesamte erfaßbare Streuvektorbereich dargestellt.

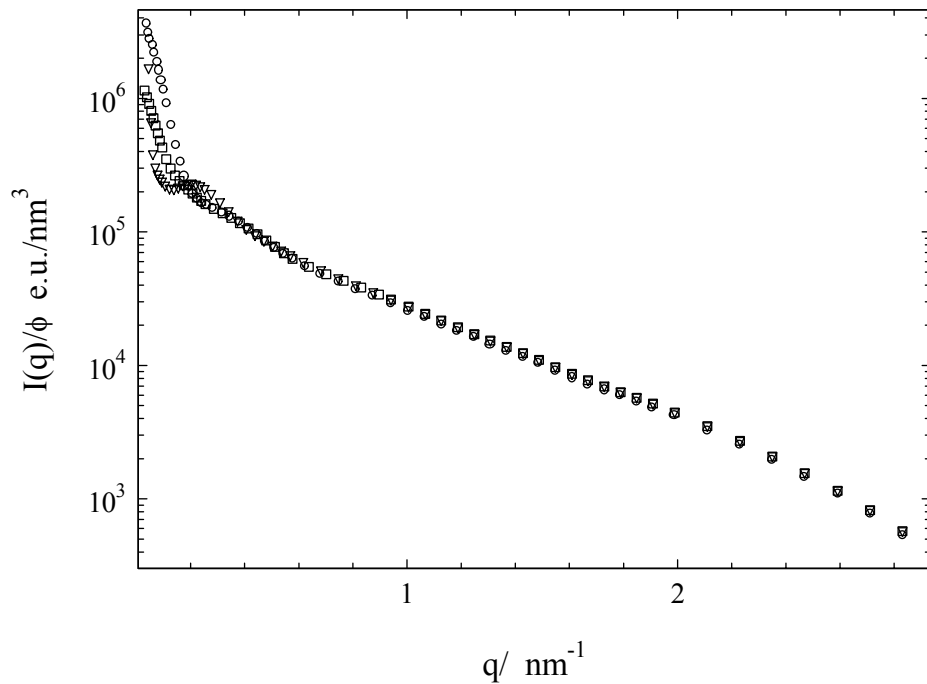


Abbildung 6.17: Streukurven für P2I normiert auf den Volumenbruch $\phi= 0.015$ mit: $\square P_n=20$; $+ P_n=40$; $\nabla P_n=60$.

Dies konnte auch experimentell gezeigt werden, wie in Abbildung 6.17 zu sehen ist. Dargestellt ist die Normierung der Streukurven auf den Volumenbruch $\phi=0.015$. Die Streukurven für die Systeme fallen ab $q>0.6 \text{ nm}^{-1}$ zusammen.

Bevor die Anpassung des Formfaktors erfolgen konnte, mußte geklärt werden, wie weit der Einfluß des Strukturfaktors reicht. Dazu wurden die Systeme in Abhängigkeit der Konzentration gemessen. Verdeutlicht wird dies hier für die Systeme P2I in Abbildung 6.18 und P4I in Abbildung 6.19. Für das System P2I mit dem Ladungsparameter $\xi=3.32$ ist der Einfluß des Strukturfaktors sichtbar bis $q<0.8 \text{ nm}^{-1}$. Bei dem System P4I mit Ladungsparameter $\xi=6.65$ ist eine Konzentrationsabhängigkeit schon ab $q>0.6 \text{ nm}^{-1}$ nicht mehr erkennbar. Berücksichtigt man nun die Einflußgrößen des Polymerisationsgrades und des Strukturfaktors, so kann die Formfaktoranpassung für P2I für $q>0.8 \text{ nm}^{-1}$ und für P4I für $q>0.6 \text{ nm}^{-1}$ durchgeführt werden.

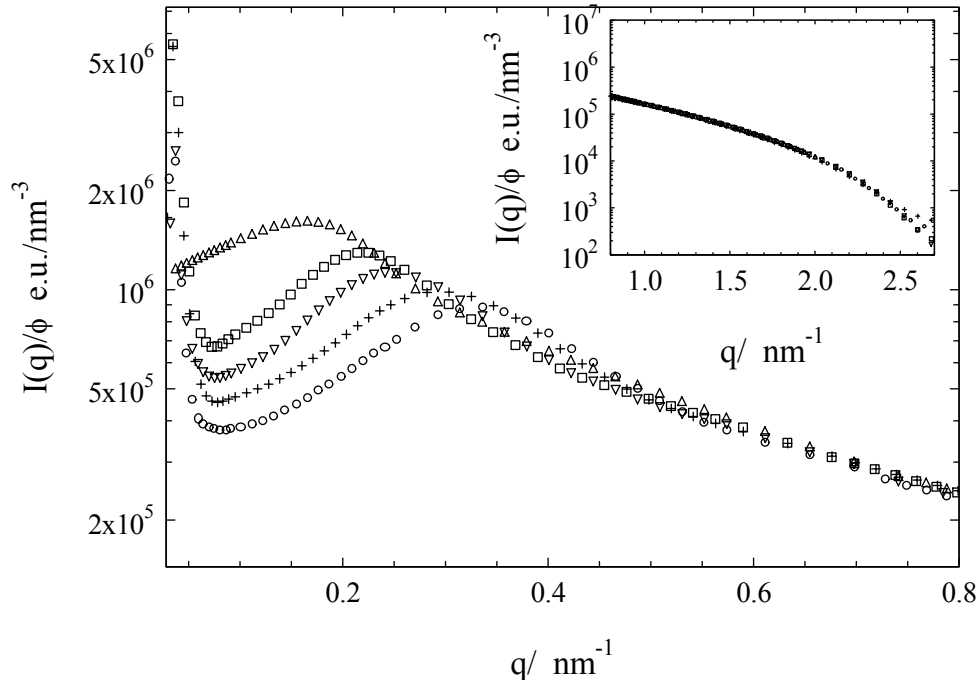


Abbildung 6.18: Streuintensität $I(q)$ normiert auf den Volumenbruch für das System P4I: \circ : $\phi=0.0125$; $+$: $\phi=0.009$; ∇ : $\phi=0.006$; \square : $\phi=0.004$; \triangle : $\phi=0.002$.

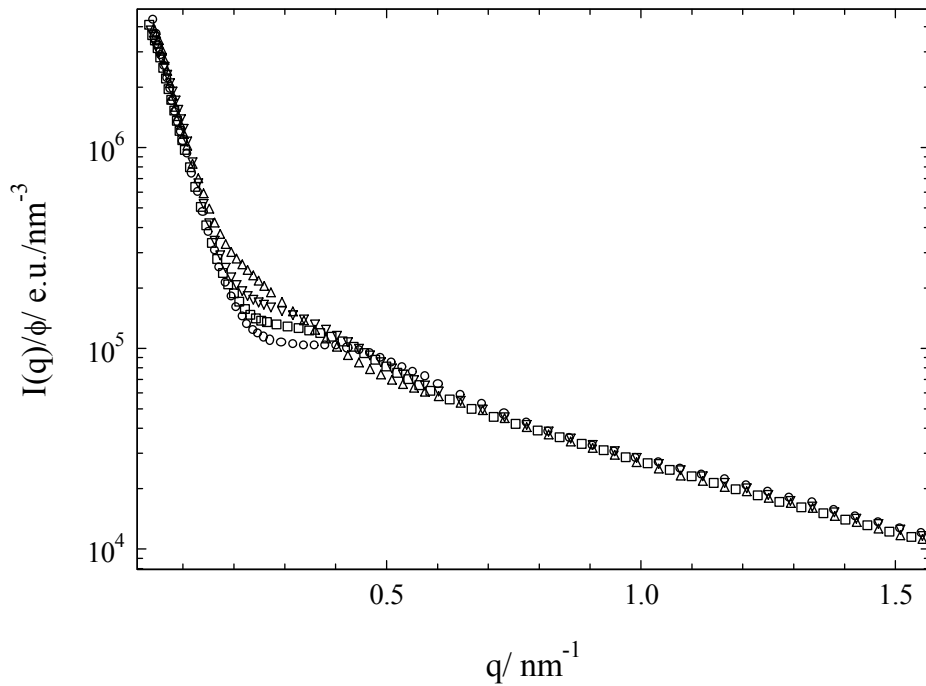


Abbildung 6.19: Streuintensität $I(q)$ normiert auf den Volumenbruch für das System P2I: \square : $\phi=0.015$; ∇ : $\phi=0.012$; \circ : $\phi=0.08$.

6.4.3.2 Ergebnisse des Datenfits

Nachdem das Poisson-Boltzmann-Zellmodell im Rahmen der mean-field-Näherung die Ionen als punktförmige Ladungen betrachtet, beeinflusst die Art der Gegenionen nicht ihre Verteilung. Dies wurde untersucht mit den Systemen P2I/P2Cl und P4I/P4Cl, die jeweils dasselbe Makroion besitzen und sich nur in der Natur der Gegenionen unterscheiden. In Tabelle 6.2 sind die Datensätze für die Systeme P4X und P2X dargestellt.

	P4I	P4Cl	P2I	P2Cl
$a/ \text{ nm}$	0.8		0.7	
$\Delta\rho_M/ \text{ e/nm}^3$	25		58	
$\Delta\rho_G/ \text{ e/nm}^3$	877	404	877	404
$R_M/ \text{ nm}$	3.55	3.59	2.62	2.42
$R_0/ \text{ nm}$	8.43	8.58	6.56	5.65
f_M	0.85		0.70	

Tabelle 6.2: Ergebnisse des Datenfits für den Kontaktabstand a , den Kontrast des Makroions $\Delta\rho_M$ und R_M . Die Integrationskonstante R_M berechnet sich aus der Poisson-Boltzmann-Verteilung und entspricht dem Radius innerhalb dessen sich die Manning-Fraktion $f_M = 1 - 1/\xi$ bzw. die kondensierten Gegenionen befinden.

Aus der Modellanpassung erhält man für die Systeme mit unterschiedlichen Gegenionen P2X und P4X jeweils den gleichen Kontaktabstand. Damit beeinflusst die Art der Gegenionen nicht ihre Verteilung. Die gefitteten Einteilchenformfaktoren und die experimentellen Kurven sind in Abbildung 6.20 für P2X und in Abbildung 6.21 für P4X jeweils für vergleichbare Konzentrationen dargestellt. Die Modellanpassung des Einteilchenformfaktors für P2I und P2Cl zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Man erhält einen Kontaktabstand von 0.7 nm. Aus einer berechneten Molekülgeometrie läßt sich der kleinste Abstand der kationischen Ammoniumgruppe zum Rückgrat abschätzen. Mit 0.74 nm zeigt er eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus dem Datenfit. Der Makroionenkontrast mit 58 e/nm^3 ergibt 259 statt 248 Elektronen für das Makroion und liegt mit 4% Abweichung im Rahmen des experimentellen Fehlers.

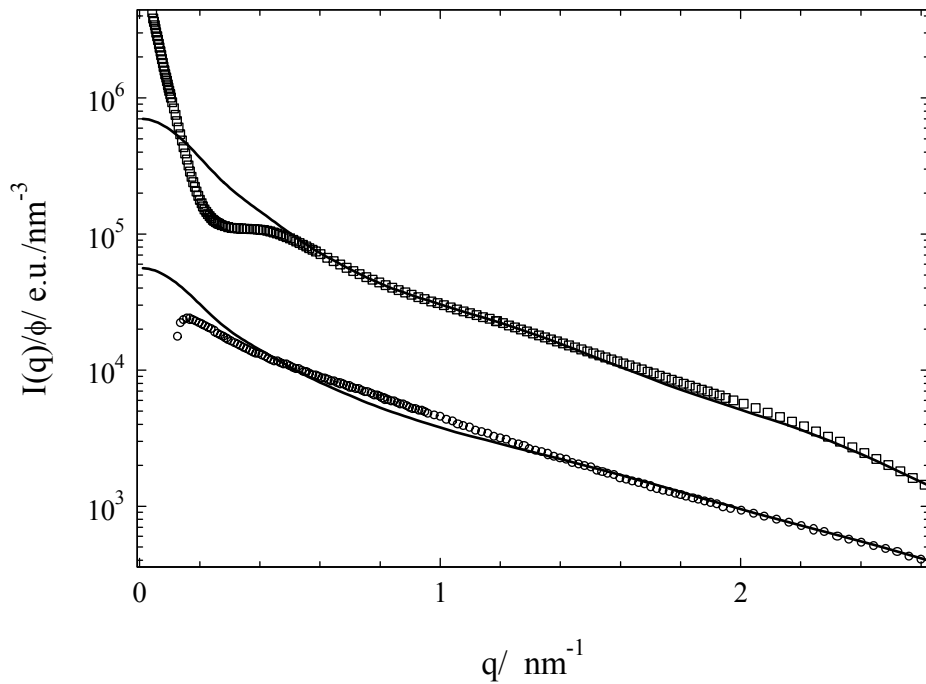


Abbildung 6.20: Streuintensität für \square : P2I, $\phi = 0.015$, \circ : P2Cl, $\phi = 0.017$.

In Abbildung 6.20 ist der Vergleich der Modellanpassung für das System P2I dargestellt. Die berechneten Einteilchenformfaktoren beschreiben die experimentellen Daten im großen Winkelbereich. Im Kleinwinkelbereich treten deutliche Abweichungen auf, die durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht werden, die das Zellmodell nicht berücksichtigt (s. Kapitel 4).

Für die Systeme P4I und P4Cl ergibt der Datenfit einen Kontaktabstand von 0.8 nm. Er ist damit kleiner als der abgeschätzte Wert von 0.9 nm aus der Molekülgeometrie. Die Abweichung des Kontrasts vom idealen Wert liegt auch in diesem Fall innerhalb der Fehlergrenzen (5%). Man sieht weiterhin, daß für das System mit dem Gegenion Chlorid der Fit bis $q = 2.5 \text{ nm}^{-1}$ sehr gut die experimentellen Daten beschreibt, aber dann über den experimentellen Werten liegt. Für das System P4I erkennt man für $q > 2.2 \text{ nm}^{-1}$ eine deutliche Abweichung. Dieser Streuvektorbereich entspricht im Ortsraum einer Größenskala von 2.5 bzw. 2.9 nm. Bei diesen Längenskalen befindet man sich innerhalb einer Zelle, d.h. bei Radien von 1.25 bzw. 1.45 nm, im Bereich der kondensierten Gegenionenschicht (Manning-Radius $R_M = 3.6 \text{ nm}$). Somit betrachtet man genau den Bereich des Polyelektrolytmoleküls, in dem die Gegenionen sehr dicht aneinander sitzen.

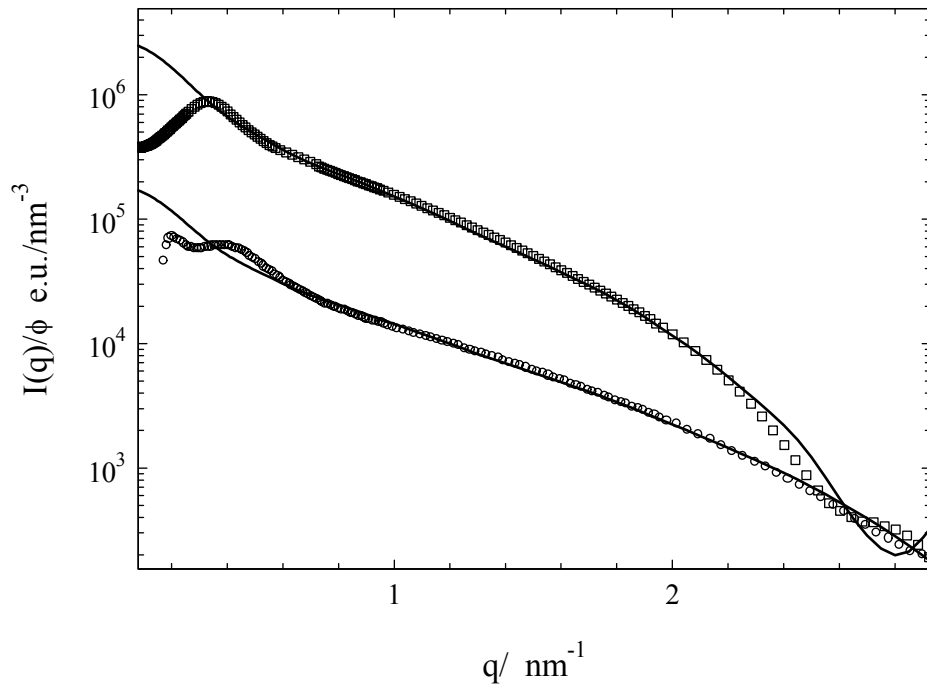


Abbildung 6.21: Streuintensität für \square : P4I, $\phi = 0.0125$, \circ : P4Cl, $\phi = 0.010$.

Die Tendenz, daß man aus der Anpassung des Poisson-Boltzmann-Zellmodells einen kleineren Kontaktabstand erhält, sehen auch Kassapidou et al. in ihren Untersuchungen zur DNA mit SANS [Kassapidou et al. 1998]. Auch Chang et al. [Chang et al. 1990; Chang et al. 1991] konnten bei der Anpassung der Poisson-Boltzmann-Verteilung an B-DNA die Streuintensität nur beschreiben, indem sie dem DNA-Kern eine höhere Elektronendichte zuweisen. Die Autoren rechtfertigen ihre Ergebnisse mit der Begründung, daß die Gegenionen durch die offene Struktur sehr dicht an das Makroion heranrücken können. Bei den hier untersuchten Systemen kann man genauso argumentieren, da die berechneten Molekülgeometrien zeigen, daß zwischen den Seitengruppen genügend Platz für die Gegenionen vorhanden ist. Die Abweichungen im großen Streuwinkelbereich lassen sich jedoch nicht damit erklären.

Auch neuere Arbeiten zur Bestimmung des osmotischen Koeffizienten [Blaul et al. 2000] haben festgestellt, daß das Poisson-Boltzmann-Zellmodell die experimentellen Daten nur unzureichend beschreibt. Genauso zeigt der Vergleich von Computersimulationen [Deserno et al. 2000] mit der Poisson-Boltzmann-Theorie Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Die Poisson-Boltzmann Theorie betrachtet die Ionen im Rahmen der mean-field-Näherung als punktförmige Ladungen. In der Realität sind Ionen jedoch nicht dimensionslos,

sondern haben eine endliche Größe. So hat beispielsweise das Gegenion Iodid einen Kristallradius von 0.22 nm und das Chlorid-Ion von 0,18 nm. Damit ist letzteres deutlich kleiner. Mit Hilfe der Computersimulation werden Korrelationen der Gegenionen im Rahmen der Poisson-Boltzmann-Theorie berücksichtigt (dhhc-Theorie: debye-hückel-hole-correction-Theorie [Deserno 2000]). Es wurde gezeigt, daß sich Korrelationen in einer höheren Ladungsdichte am Makroion bemerkbar machen. Außerdem sieht man diesen Effekt stärker bei hohen Ladungsdichten des Makroions.

Um zu klären, ob die Abweichung der berechneten Streuintensität im großen Winkelbereich auf die Vernachlässigung der endlichen Größe der Gegenionen zurückzuführen ist, wurde eine Gegenionenverteilung von M. Deserno unter Berücksichtigung der Korrelationseffekte zur Berechnung der Streuintensitäten verwendet. Dazu wurde das System P4I mit der höchsten Ladungsdichte betrachtet, das die stärkste Abweichung im Streuvektorbereich aufweist. In Abbildung 6.22 ist der Vergleich zwischen der Poisson-Boltzmann-Theorie mit der dhhc-Theorie und dem Experiment dargestellt. Eingezeichnet ist zusätzlich der statistische Fehler. Es ist eindeutig erkennbar, daß die dhhc-Theorie für dieselben Parameter wie sie für die Beschreibung der SAXS-Daten verwendet wurde, die Streukurven im großen Winkelbereich besser beschreibt. Die Gegenionenverteilung $n(r)$ in Abbildung 6.23 liegt für $r < 1.5 \text{ nm}$ deutlich überhalb der Poisson-Boltzmann-Verteilung. In diesem Bereich ist die SAXS sensitiv auf die Verteilung der Gegenionen, wie zuvor gezeigt wurde, was die Auswirkung in der Streuintensität erklärt. Für das System P2I steht der Vergleich noch aus, jedoch ist zu erwarten, daß der Effekt der Korrelation nicht im interpretierbaren Streuwinkelbereich zu sehen ist.

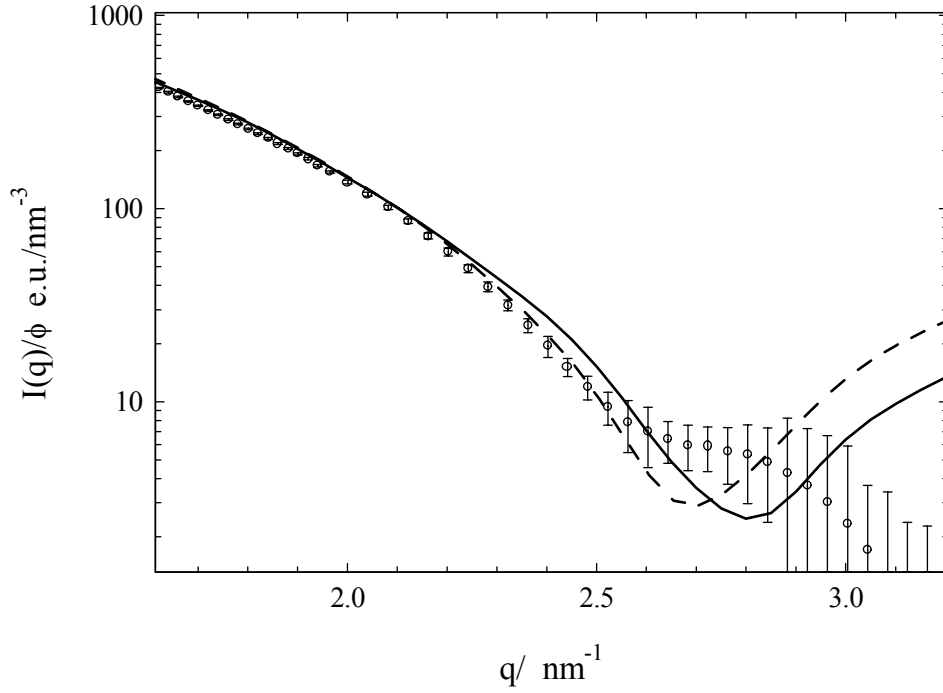


Abbildung 6.22: Vergleich der experimentellen Daten für P4I ($\phi = 0.0125$) mit berechneten Streuintensitäten für verschiedene Gegenionenverteilungen. - -: dhhc-Theorie (Gegenionenverteilung berechnet von M. Deserno); -: Poisson-Boltzmann-Verteilung; O: experimentelle Daten mit statistischem Fehler.

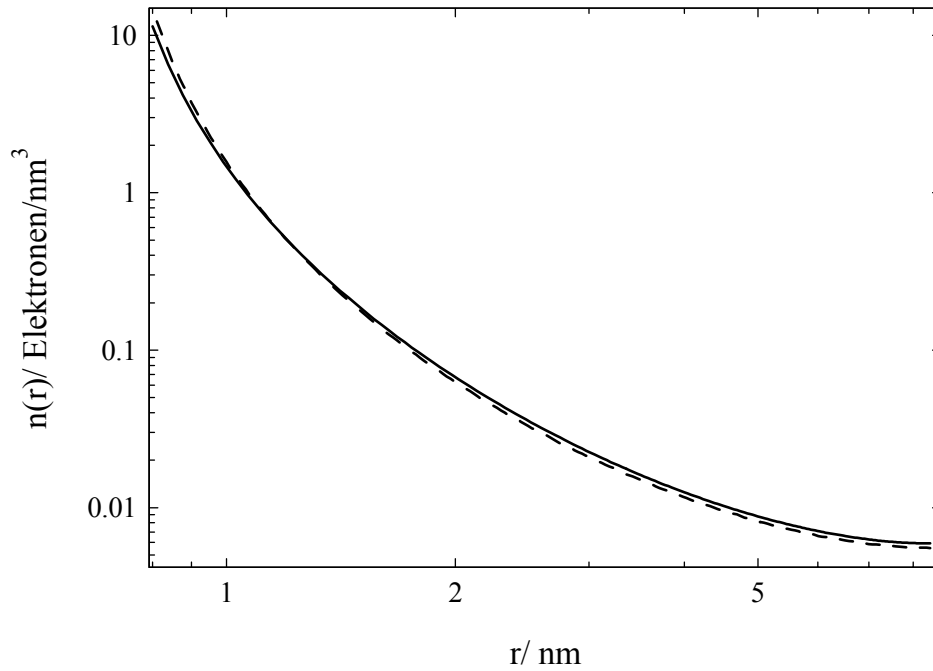


Abbildung 6.23: Gegenionenverteilung $n(r)$ für das System P4I ($\phi = 0.0125$). -: Poisson-Boltzmann-Verteilung; - -: dhhc-Theorie (Gegenionenverteilung berechnet von M. Deserno).

6.4.4 Einfluß des Makroions

Nach dem Poisson-Boltzmann Zellmodell spielt für die Gegenionenverteilung die Natur des Makroions keine Rolle. Dies konnte überprüft werden durch den Vergleich der Systeme PMe2I und P2I mit dem Ladungsparameter $\xi=3.32$. Sie unterscheiden sich nur durch ihr Makroionengerüst, die Art und Anzahl der Gegenionen ist gleich. Dazu wurden Messungen beider Systeme mit gleichem Polymerisationsgrad und gleicher Konzentration durchgeführt. In Abbildung 6.24 sind die Streuintensitäten der beiden Systeme für den Volumenbruch $\phi=0.015$ dargestellt.

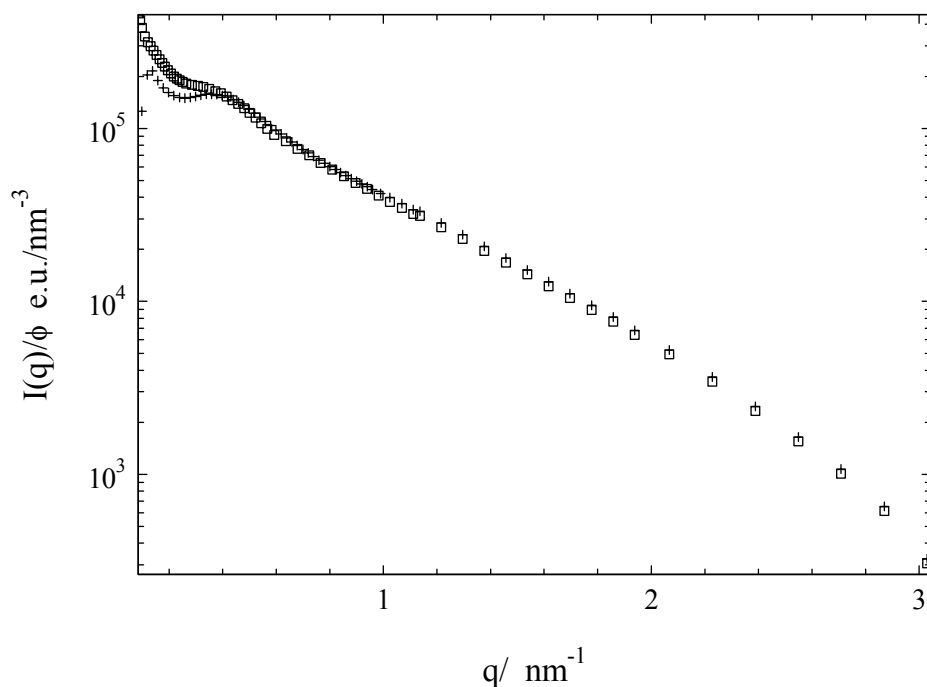


Abbildung 6.24: Streuintensität für die Systeme mit $P_n=20$, $\phi=0.015$; \square : P2I, \circ : PMe2I.

Man erkennt deutlich, daß die Streukurven für $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$ normieren. Das Resultat aus der Modellanpassung liefert für den Makroionenradius ebenfalls den gleichen Wert 0.7 nm . Damit hat die chemische Konstitution des Makroionengerüsts keine Auswirkung auf die Verteilung der Gegenionen. Spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Makroion und den Gegenionen können in diesem Fall ausgeschlossen werden.

6.4.5 Einfluß von Fremdsalz

Wie in vorausgegangenen Arbeiten schon gezeigt wurde [Hickl 1997], ist bei dem System P2I der Einfluß von Fremdsalz deutlich zu sehen. Die Messungen wurden wiederholt und bei einem definierten Molekulargewicht durchgeführt. In Abbildung 6.25 sind Streukurven für das Polyelektrolytsystem P2I mit dem Polymerisationsgrad $P_n=40$, das mit unterschiedlicher molarer Zugabe von Kaliumiodid gemessen wurde, dargestellt. Im salzfreien Fall für eine Polymerkonzentration von $c=20$ g/l erhält man einen sehr breiten Peak für $q_{max}=0.44$ nm⁻¹. Außerdem erkennt man einen starken Anstieg für $q < q_{max}$. Für dieses System ist $d_{max} \approx 14.23$ nm, was etwa dem Durchmesser einer Zelle bei dieser Konzentration ($d=13.1$ nm) entspricht. Damit konnte der mittlere intermolekulare Abstand zwischen zwei benachbarten Polyelektrolyten aus dem Zellmodell bestätigt werden. Es ist erkennbar, daß die Position des Maximums mit zunehmender Salzkonzentration konstant bleibt und das Maximum dabei flacher wird. Außerdem ist deutlich zu sehen, daß für $q < 0.3$ nm⁻¹ der steile Anstieg abflacht.

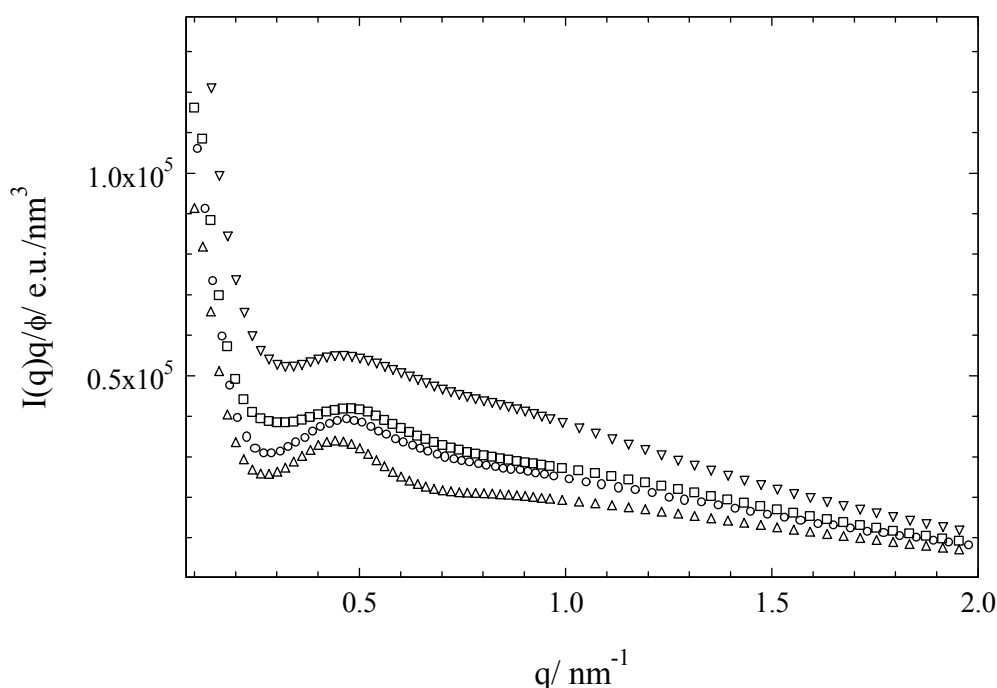


Abbildung 6.25: Experimentelle Streuintensität für P2I mit $\phi=0.015$ mit Fremdsalzzusatz KI: ∇ : 0.03 mol KI; \square : 0.02 mol KI; \circ : 0.01 mol KI; $+$: 0 mol KI.

Dieses Verhalten wurde auch mit Neutronenstreuung an DNA beobachtet [Borsali et al. 1998]. In dieser Arbeit wurden Streukurven von DNA-Lösungen in Abhängigkeit der Fremdsalzkonzentration aufgenommen. Es wurde festgestellt, im Gegensatz zu früheren Arbeiten [Ise 1986; Wang und Bloomfield 1991], daß sich q_{max} nach Fremdsalzzugabe nicht verschiebt. Der Einfluß von Fremdsalz auf die maximale Peak-Position ist jedoch noch nicht erklärbar. Dazu müßten weitere Messungen an verschiedenen kettensteifen Polyelektrolytsystemen in Abhängigkeit der Fremdsalzkonzentration durchgeführt werden.

6.4.6 Strukturfaktor

In den vorangegangenen Betrachtungen wurden die intermolekularen Wechselwirkungen des Polyelektrolyten nicht berücksichtigt.

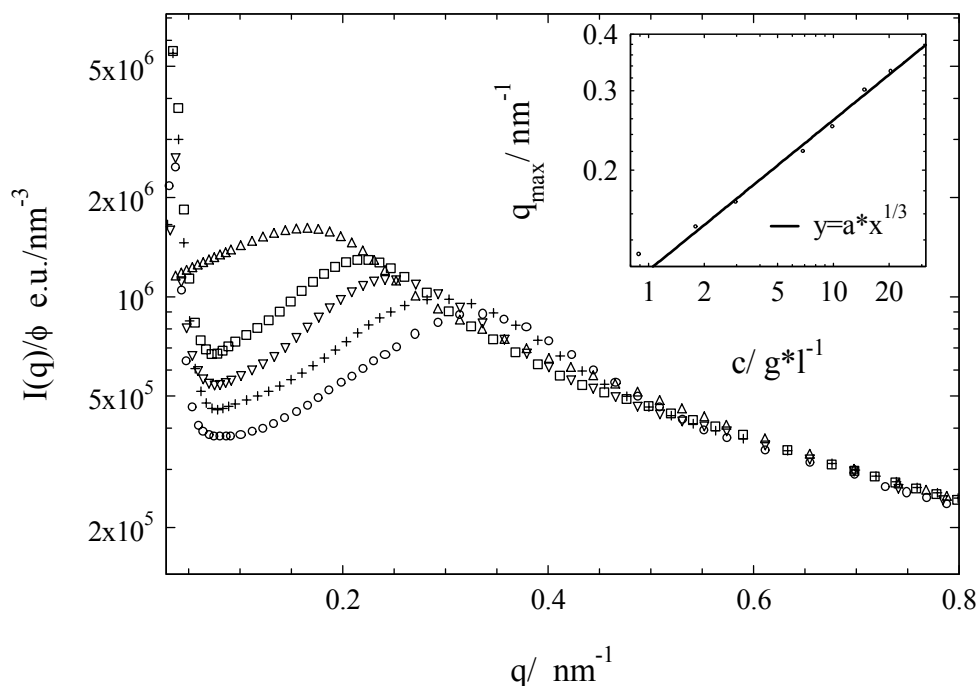


Abbildung 6.26: P4I für unterschiedliche Volumenbrüche. Inset: Auftragung der maximalen Peakposition q_{max} gegen die Konzentration mit eingezeichneter Fitkurve: $y = a \cdot x^{1/3}$.

Messungen des Systems P4I in Abhängigkeit der Konzentration zeigen im kleinen Winkelbereich einen maximalen Peak q_{max} , der sich mit zunehmender Konzentration zu größeren Streuvektoren verschiebt. Dies bedeutet eine Abnahme des intermolekularen Abstandes mit steigender Teilchenzahl in Lösung. Dargestellt in Abbildung 6.26 sind die Streuintensitäten für das System P4I normiert auf den Volumenbruch. Im Inset ist die Position des maximalen Streuvektors q_{max} gegen die Konzentration aufgetragen. Zusätzlich ist die Fitgerade eingezeichnet. q_{max} skaliert mit $c^{1/3}$, was in der Literatur für verdünnte Polyelektrolytlösungen beobachtet wird [Maier et al. 1992]. Deshalb konnte in guter Näherung die Streuintensität dieses Systems mit Gleichung 3.37 beschrieben werden. Um quantitative Aussagen über den Strukturfaktor zu erhalten, wurde ein Modell, basierend auf der PRISM-Theorie (s. Kapitel 3) angepaßt. Dazu wurde die experimentell bestimmte Streuintensität $I(q)$ durch den Einteilchenformfaktor $I_0(q)$ und die Anzahl der Makromoleküle

in Lösung geteilt. Daraus erhält man den Strukturfaktor $S(q)$, an dem der Vergleich mit der Theorie erfolgte. Die Modellanpassung wurde von Thomas Hofmann (laufende Doktorarbeit Universität Ulm) durchgeführt.

Angepaßt wurde der Makroionen-Makroionen-Strukturfaktor, der auf den Kettenstrukturfaktor normiert wurde.

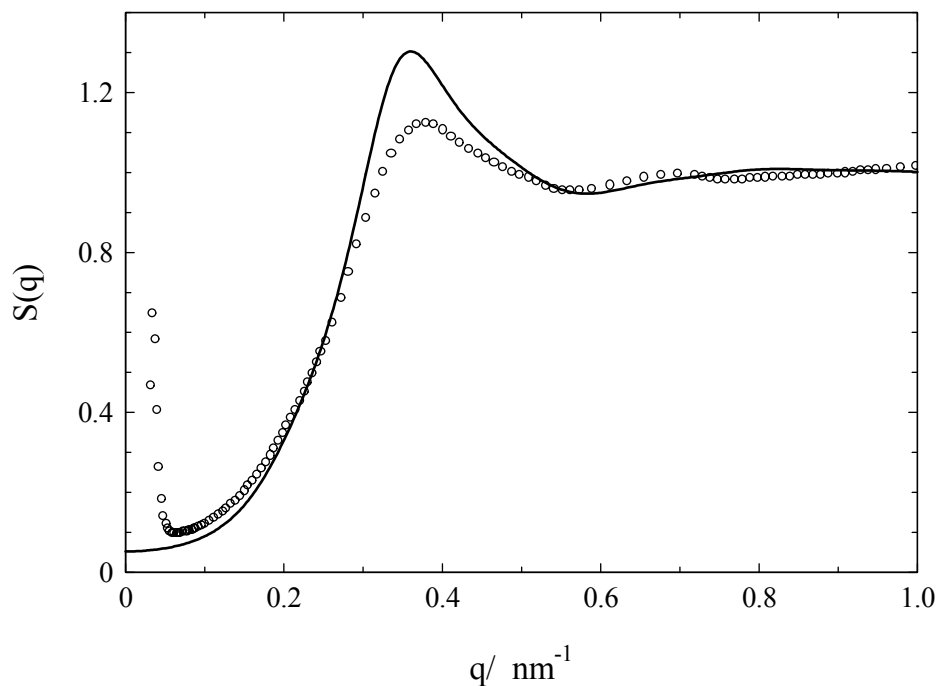


Abbildung 6.27: Strukturfaktor für das System P4I ($\phi=0.0125$): O: Experiment; -: Berechneter Makroionen-Makroionen-Strukturfaktor nach PRISM-Theorie (Berechnung von Thomas Hofmann).

Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist in Abbildung 6.27 dargestellt. Der Fit zeigt mit den experimentellen Daten eine gute Übereinstimmung. Für $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ sind die Abweichungen auf die Polydispersität der Probe zurückzuführen, die bei der Anpassung nicht berücksichtigt wurde. Das experimentelle Maximum der Streukurve ist flacher als es die Modellanpassung wiedergibt. Die Gründe dafür sind noch nicht geklärt und bedürfen weiterer Untersuchungen durch den Vergleich von Experiment und Theorie. Der starke Anstieg für $q < 0.05 \text{ nm}^{-1}$ ist kein Artefakt der Meßmethode, wie ein Vergleich mit einer Messung am Synchrotron zeigte. Einen Anstieg im kleinen Winkelbereich wurde auch von Borsali et al.

für Neutronenstreuung an DNA gesehen [Borsali et al. 1998]. Die Ursache des Anstiegs konnte jedoch nicht gefunden werden. Dazu sind weitere experimentelle Daten notwendig, sowie eine genauere Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkung.

6.5 ASAXS-Experiment

6.5.1 Einführung

ASAXS-Experimente an Biomolekülen wie Proteinen und Proteinlösungen sind schon seit längerer Zeit bekannt [Stuhrmann 1985]. Besonders geeignet sind eisenhaltige Proteine wie beispielsweise Ferritin oder Hämoglobin, da in diesem Fall an der K-Kante bei 0.174 nm gemessen werden kann und diese Systeme außerdem einen sehr hohen Anteil an resonanten Streuern besitzen. Mit Kontrastvariation an Ferritin in CsCl-Lösungen an der L_{III} -Kante von Cs ($\lambda=0.247$ nm) konnte der Gyrationradius des Proteins bestimmt werden [Stuhrmann 1985]. Auch an anderen Polyelektrolytsystemen wie z.B. DNA-Lösungen, bei denen die H^+ -Ionen gegen Cs^+ -Ionen ausgetauscht wurden, konnten Querschnittsgyrationradien bestimmt werden [Stuhrmann 1985]. Durch die Natur der Systeme bedingt, wurden bisher meist Kationen als resonante Streuer in wässrigen Lösungen verwendet. In wenigen Arbeiten wie z.B. der Untersuchung der Verteilung von Bromidionen in micellaren Systemen wurde an der K-Kante von Bromid ($E=13.5$ keV) gemessen [Williams 1990]. Experimente an der L_{III} -Kante von Iod ($\lambda=0.273$ nm) in wässrigen Lösungen wurden bisher noch nicht durchgeführt. Eine Arbeit zu Messungen an festen Polyelektrolytfilmen gibt es jedoch von H. Stuhrmann [Stuhrmann 1985] in diesem Energiebereich.

In diesem Kapitel wird nun gezeigt, daß mit einer weiteren Methode, nämlich der Kombination von ASAXS und SAXS-Messungen, die Bestimmung des Kontrastes von einem in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolyte möglich ist. Wie schon in Abschnitt 6.3 beschrieben, kann durch Variation der Gegenionen der Kontrast der hier verwendeten Polyelektrolyte mit SAXS ermittelt werden.

Mit ASAXS-Untersuchungen an P4I wurde der Parametersatz, der aus der SAXS bestimmt wurde, überprüft. Mit ASAXS konnte außerdem gezeigt werden, wie entscheidend die Berücksichtigung des Streubeitrages des Makroions für die quantitative Auswertung der Streukurven ist.

Das System P4I wurde verwendet, weil es mit vier Gegenionen pro Wiederholungseinheit bei einem Molekulargewicht von ca. 40000 g/mol eine sehr hohe Anzahl an resonanten Streuern pro Molekül aufweist.

6.5.2 Messung an der K-Kante von Iod

Um den Einfluß der Kontraste für die quantitative Betrachtung der Streukurven zu klären, wurden Modellrechnungen durchgeführt. In Abbildung 6.28 sind berechnete Streuintensitäten für eine Energie $E=33.169 \text{ keV}$ bei einem Makroionenkontrast von 2 e/nm^3 gezeigt. Die anderen Parameter wurden, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, verwendet. Der Kontaktabstand a ist 0.8 nm und der Zellradius 8.43 nm . Die f' und f'' -Werte für Iod wurden nach Cromer und Libermann [Cromer und Libermann 1981] berechnet und in Tabelle 6.3 zusammengestellt.

<i>Energie/ keV</i>	<i>f'/Elektronen</i>	<i>f''/Elektronen</i>
32.000	-3.09	0.608
33.030	-4.98	0.57
33.150	-6.81	0.57
33.169	-10.1	3.52

Tabelle 6.3: f' und f'' -Werte für die K-Kante von Iod.

Es ist deutlich erkennbar, daß eine Erhöhung des Makroionenkontrastes unter Beibehaltung der anderen Parameter die Streuintensität des Gesamtsystems ebenfalls erhöht. Die Streuintensitäten sind bei einer Veränderung des Makroionenkontrastes nicht parallel zueinander verschoben, da sich die Streuamplituden und nicht die Intensitäten addieren. Der Selbstterm ist für beide Makroionenkontraste gleich, da er nur vom Beitrag der resonanten Streuer abhängt. Bildet man nun die Energiedifferenz der Streuintensitäten, die bei verschiedenen Energien gemessen wurden, so fällt der energieunabhängige Term heraus. Als Resultat erhält man die Differenz zwischen den Kreuz- und Selbsttermen.

Möchte man nun eine Aussage über die Größe des Makroionenkontraste treffen, müssen die Kreuz- und Selbstterme betrachtet werden. Die wichtige Information steckt im Kreuzterm, der die Amplituden der energieabhängigen und der energieunabhängigen Beiträge enthält. Bei diesen Energien hat er ein negatives Vorzeichen.

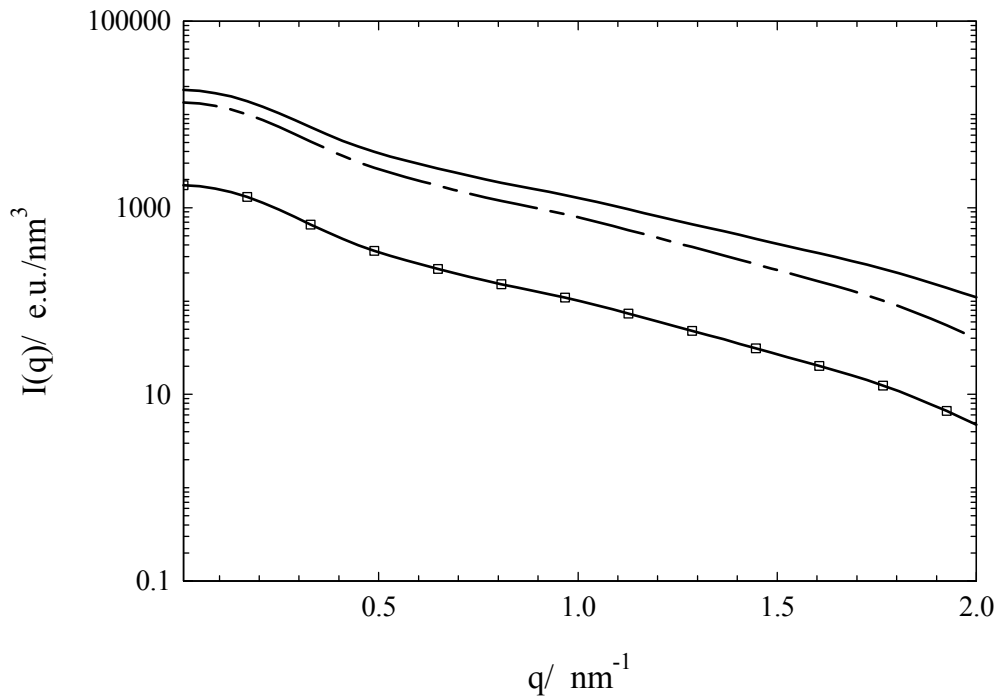


Abbildung 6.28: Modellrechnung mit unterschiedlichen Kontrasten des Makroions $\Delta\rho_M$. -: ASAXS-Intensität für $\Delta\rho_M = 25 \text{ e/nm}^3$, - -: ASAXS-Intensität für $\Delta\rho_M = 2 \text{ e/nm}^3$; \square : Selbstterm.

Wie sich nun die Streuintensitäten, gemessen bei verschiedenen Energien auswirken, ist in Abbildung 6.29 dargestellt.

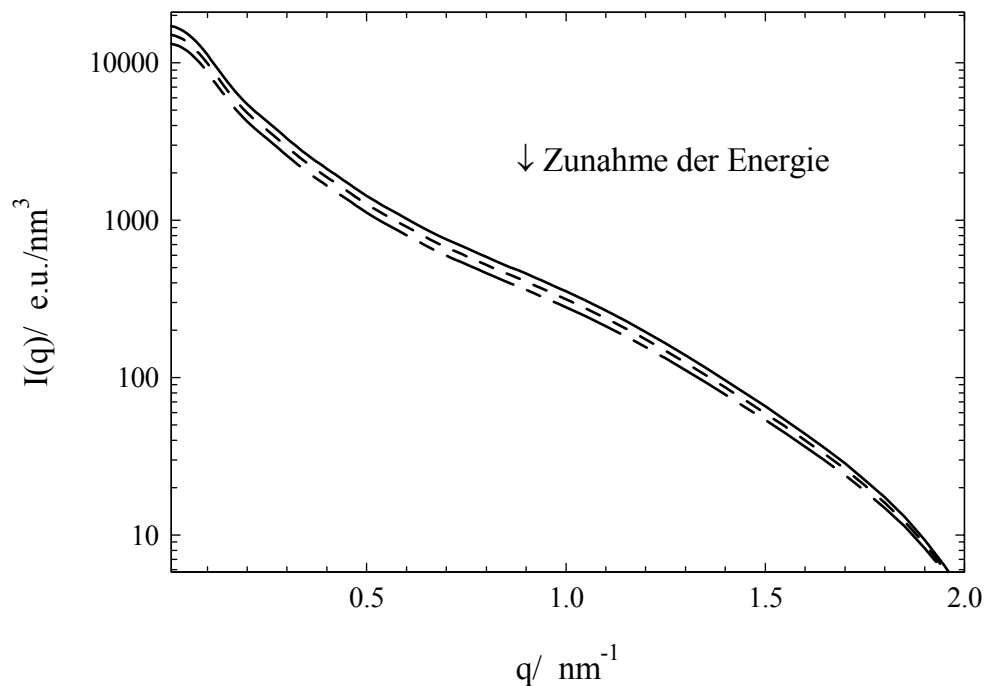


Abbildung 6.29: Berechnete Streuintensitäten für P4I für verschiedene Energien. Kurven von oben nach unten: $E=33.03 \text{ keV}$; $E=33.15 \text{ keV}$; $E=33.169 \text{ keV}$.

Je näher man sich der Kante nähert, desto kleiner wird die Streuintensität. Die Änderung bewirkt eine konstante Verschiebung entlang der y-Achse. Betrachtet man den Betrag von Selbstterm und Kreuzterm, so ist der Beitrag des Selbstterms viel kleiner als der des Kreuzterms. Der Effekt der Verschiebung ist damit auf den Beitrag des f'' -Terms innerhalb des Kreuzterms zurückzuführen, da sich f'' mit der Energie verändert. Dividiert man Streuintensitäten gemessen bei verschiedenen Energien, so erhält man eine Konstante.

Wie man anhand der Modellrechnungen erkennt, ist der resonante Effekt klein, weshalb hohe Ansprüche an die Meßgenauigkeit gestellt werden müssen.

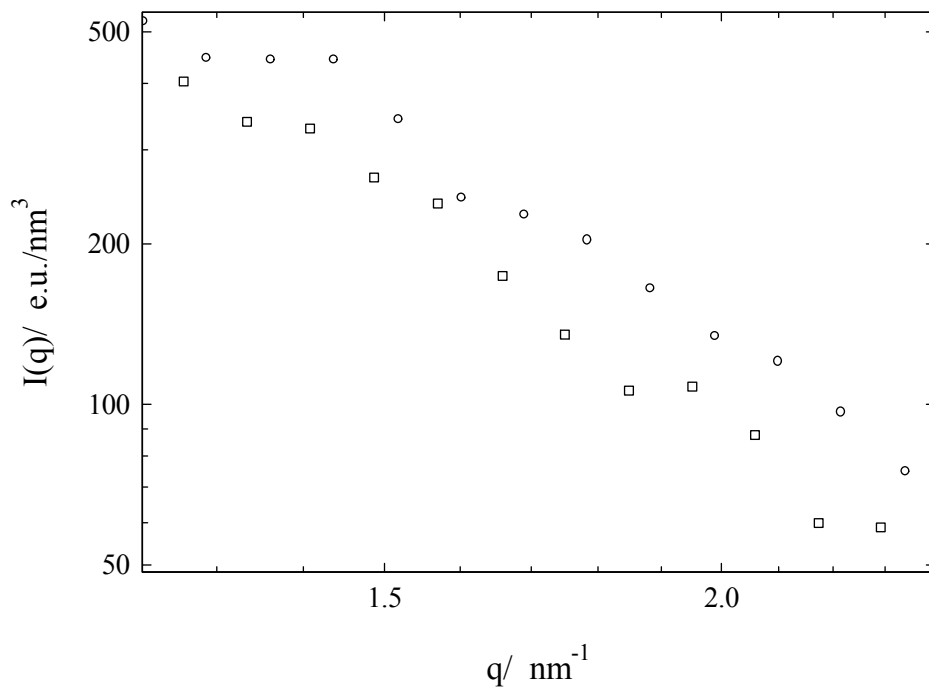


Abbildung 6.30: Absolute Streuintensitäten für P4I, gemessen bei verschiedenen Energien. O: 32 keV; □: 33.169 keV.

Abbildung 6.30 zeigt experimentell bestimmte, absolute Streuintensitäten, gemessen bei verschiedenen Energien. Die Daten wurden auf den Beitrag des Wassers, der leeren Kapillare und der Fluoreszenz korrigiert. Danach reicht der interpretierbare Streubereich bis $q=2\text{nm}^{-1}$. Die Messungen sind nach dieser Prozedur mit einem relativ großen experimentellen Fehler behaftet. Trotz dieser Probleme gibt Abbildung 6.30 die Modellrechnungen in einer qualitativen Art und Weise wieder: Die Streuintensität, gemessen in der Nähe der Absorptionskante bei $E=33.169\text{ keV}$, nimmt ab. Zugleich verschiebt sich die Streukurve entlang der y- Achse.

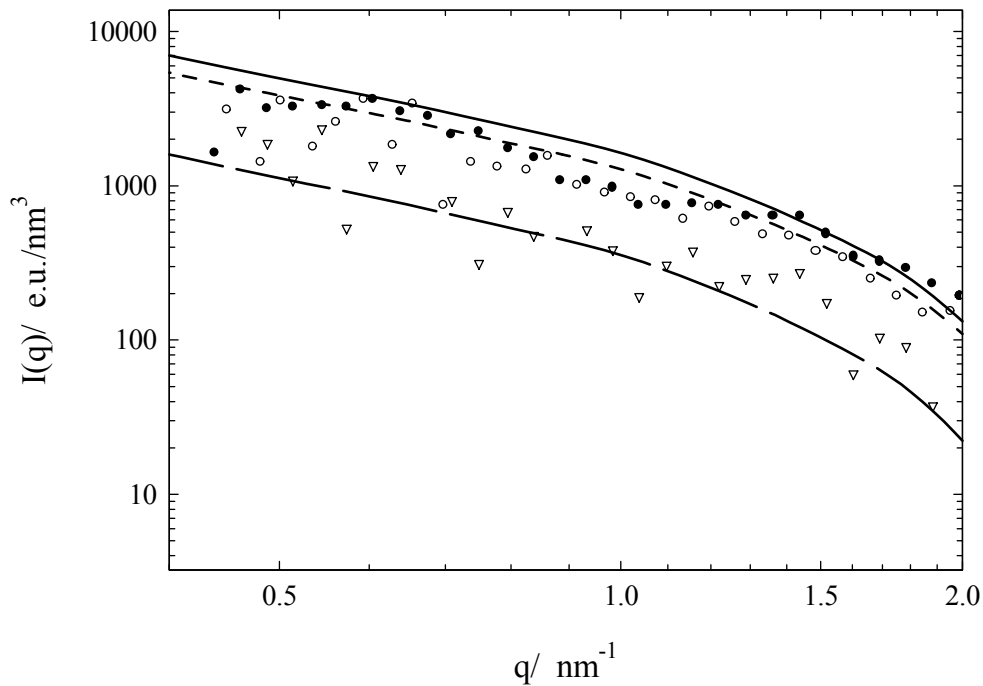


Abbildung 6.31: Vergleich der experimentellen Daten mit Modellrechnungen. Durchgezogene Linie: berechnete Streuintensität für $E=32$ keV; gestrichelte Linie: berechnete Streuintensität für $E=33.169$ keV; lange gestrichelte Linie: theoretische Differenz $I(q, E=32 \text{ keV}) - I(q, E=33.169 \text{ keV})$; ●: experimentelle Streuintensität für $E=32$ keV; ○: experimentelle Streuintensität für $E=33.169$ keV; ▽: experimentelle Differenz $I(q, E=32 \text{ keV}) - I(q, E=33.169 \text{ keV})$.

Abbildung 6.31 zeigt den Vergleich der Daten mit der Theorie. Wie aus den SAXS-Messungen schon hervorging, hat das Makroion eine Elektronendichte von 25 e/nm^3 . Wird eine kleinere Elektronendichte verwendet, so wird weder der nicht resonante noch der resonante Term beschrieben. Eine kleinere Exzeßelektronendichte hat einen kleineren Kreuzterm und somit einen kleineren anomalen Dispersionseffekt zur Folge, als es die gemessenen Daten wiedergeben. Trotz des großen experimentellen Fehlers, der aufgrund der begrenzten Substanzmenge zu erklären ist (die Probendicke ist etwa um den Faktor 10 kleiner als die optimale Probendicke), kann eine kleinere Differenz zwischen beiden Streukurven ausgeschlossen werden. Mit dem Parametersatz der SAXS-Daten können somit auch die ASAXS-Daten beschrieben werden, was nocheinmal das Auswerteverfahren der SAXS bestätigt.

6.5.3 Messung an der L_{III} -Kante von Iod

ASAXS-Messungen einer Polyelektrolytlösung (P4I, 0,3% (w/w)) wurden an der L_{III} -Kante von Iod (ID01/ESRF, Grenoble) durchgeführt. Die Problematik der Messungen bei dieser Energie besteht darin, daß nicht mit Probenhaltern aus Quarzglas gearbeitet werden kann, da das Material selbst die Strahlung vollständig absorbiert (s. Kapitel 5). Dennoch gelang es mit einer Probenzelle aus Nalophan, die von T. Nawroth konstruiert wurde, Messungen in diesem Energiebereich durchzuführen.

Nach der experimentellen Bestimmung der Absorptionskante wurden Messungen der Polyelektrolytlösung bei unterschiedlichen Energien durchgeführt. In Abbildung 6.32 sind die Messungen, korrigiert auf absolute Einheiten, gezeigt. Aufgetragen ist die Streuintensität $I(q)$ korrigiert auf absolute Intensitäten gegen den Streuvektor q . Zur Verdeutlichung der Probenstreuung ist die Wassermessung mit dargestellt. Die Streuintensität der Probe (0.3% (w/w)) liegt signifikant überhalb der Streuintensität von Wasser. Der resonante Effekt der Probenstreuung ist ebenfalls erkennbar. Mit zunehmender Energie in Richtung der L_{III} -Kante nimmt die Streuintensität ab (Abbildung 6.32).

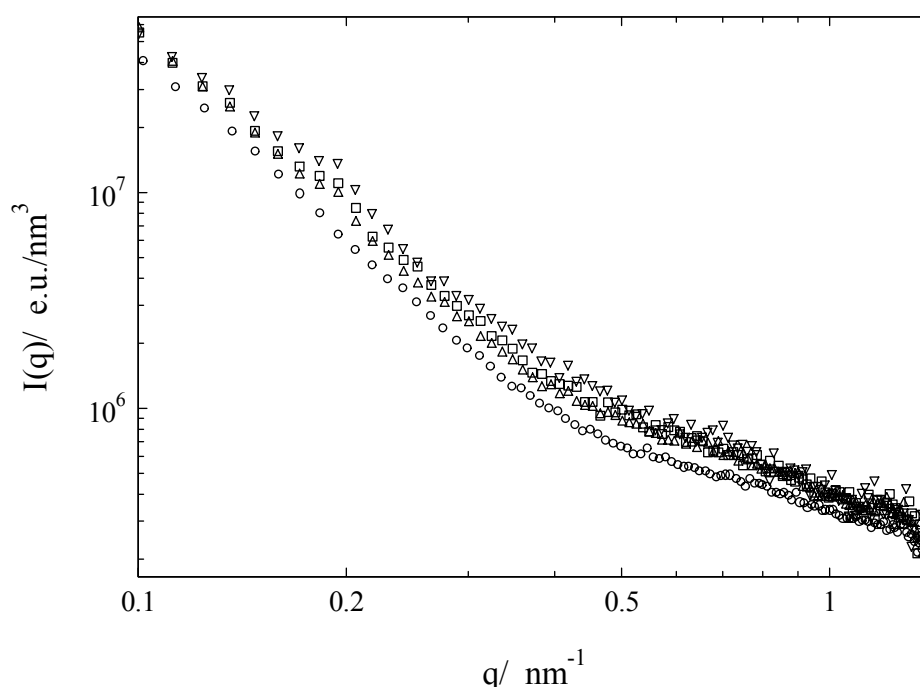


Abbildung 6.32: Streuintensität gemessen bei verschiedenen Energien: O : Wasser ∇ : $E=4540$ eV \square : $E=4548$ eV Δ : $E=4549$ eV.

Der resonante Effekt ist klein, was sich auch anhand von Modellrechnungen zeigen läßt (Abbildung 6.33). Für die Berechnungen wurde, wie zuvor beschrieben, vorgegangen. Für die f' und f'' -Werte wurden die Werte aus Tabelle 6.4 verwendet.

<i>Energie/ keV</i>	<i>f'/ Elektronen</i>	<i>f''/ Elektronen</i>
4540	-16.49	3.21
4548	-18.21	3.21
4549	-18.44	3.20

Tabelle 6.4: f' und f'' -Werte für die L_{III} -Kante von Iod [Chantler 1995].

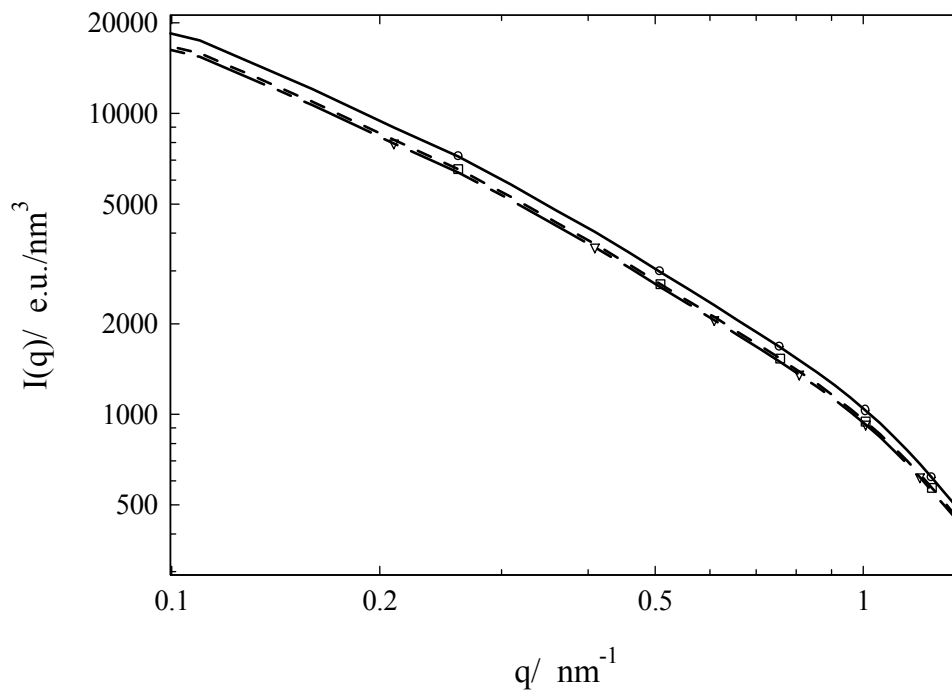


Abbildung 6.33: Modellrechnungen zu den ASAXS-Intensitäten: \circ : $E= 4540\text{ eV}$ \square : $E= 4548\text{ eV}$ ∇ : $E= 4549\text{ eV}$.

Für quantitative Aussagen über experimentelle Daten an der L_{III} -Kante von Iod müssen die apparativen Bedingungen noch verbessert werden. Eine genauere Einstellung der Probendicke und eine höhere Empfindlichkeit des Detektors sind die wichtigsten Parameter, die optimiert werden müssen, um eine höhere Meßgenauigkeit zu erzielen.

7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Röntgenkleinwinkelstreuung eine geeignete Methode zur Untersuchung der Gegenionenverteilung an kettensteifen Polyelektrolyten ist. Mit der Verwendung unterschiedlicher Kratky-Kompakt-Kameras stand eine Meßkonfiguration zur Verfügung, die einen Bereich von sehr kleinen bis zu sehr großen Streuwinkeln zugänglich macht. Damit war es möglich, eine vollständige Dateninterpretation für die untersuchten kettensteifen Polyelektrolyte durchzuführen. Die gewonnenen experimentellen Daten konnten semiquantitativ mit der Poisson-Boltzmann-Verteilung der Gegenionen beschrieben werden.

Es konnte erstmals mit Hilfe von SAXS Kontrastvariation an kettensteifen Polyelektrolyten durchgeführt werden. Dazu wurden Polyelektrolytsysteme verwendet, die dieselbe chemische Konstitution des Makroions aber unterschiedliche Gegenionen besitzen. So ist es gelungen, den Kontrast des Makroions und den der Gegenionen zu bestimmen.

Mit anomaler Röntgenkleinwinkelstreuung an der K-Kante des Elements Iod wurde an einem Polyelektrolyten mit einem hohen Anteil an resonanten Streuern die Energieabhängigkeit der Streuintensität experimentell ausgenutzt. Über einen Vergleich von theoretisch berechneten und experimentellen Streuintensitäten ließen sich mit dieser Methode die aus der SAXS bestimmten Kontraste für das Makroion und die Gegenionen überprüfen. Weiterhin konnte mit den durchgeführten ASAXS-Messungen erstmals gezeigt werden, daß die Höhe des Streubeitrags des Makroions einen entscheidenden Einfluß auf das Streuverhalten des Systems hat.

Auch für ASAXS-Messungen an der L_{III} -Kante von Iod war die Energieabhängigkeit der Streuintensität zu sehen. Damit wurde bestätigt, daß das Polyelektrolytsystem für Untersuchungen dieser Art geeignet ist.

Der Vergleich von berechneten mit experimentellen Streuintensitäten konnte klären, inwieweit verschiedene Parameter die Gegenionenverteilung beeinflussen. Es war im Experiment festzustellen, daß das Molekulargewicht des Polyelektrolyten keinen Einfluß auf die Verteilung der Gegenionen ausübt. Weiterhin wurde deutlich, daß die Röntgenkleinwinkelstreuung sensitiv auf die Gegenionen ist, die sich in unmittelbarer Nähe des Makroions befinden. Dies wurde anhand von konzentrationsabhängigen Messungen festgestellt. Dagegen ist die Osmometrie empfindlich auf die Anzahl der Gegenionen an der

Zellgrenze, die stark in Abhängigkeit der Konzentration variiert. Für ein Polyelektrolytsystem wurde deshalb der Vergleich mit Messungen des osmotischen Koeffizienten durchgeführt. Der aus dieser Methode bestimmte effektive Ladungsparameter konnte auch die Streuintensität der SAXS beschreiben.

Weiterhin ergab sich, daß unterschiedliche Gegenionen keinen Einfluß auf die Verteilung haben. Genauso macht sich eine Änderung in der chemischen Konstitution des Makroions nicht in der Verteilung bemerkbar. Die Poisson-Boltzmann-Verteilung der Gegenionen liefert eine gute Beschreibung der experimentellen Daten für Systeme mit kleinem Ladungsparameter. Dagegen ist sie für Polyelektrolyte mit hoher Ladungsdichte weniger geeignet.

Im großen Winkelbereich wurden zum ersten Mal Fluktuationen der Gegenionen bei Polyelektrolyten gesehen, die quantitativ bestimmt werden konnten. Dies war möglich, da zum einen eine Meßkonfiguration zur Verfügung stand, die bis zu sehr großen Streuwinkeln interpretierbare Ergebnisse liefert. Zum anderen zeichneten sich die untersuchten Polyelektrolytsysteme durch einen hohen Kontrast aus. Für die unterschiedlichen Polyelektrolytsysteme normieren die experimentellen Streukurven auf die Anzahl der Makromoleküle in Lösung, den Kontrast der Gegenionen und die Anzahl der Gegenionen pro Wiederholungseinheit.

Aussagen über den intermolekularen Abstand zwischen den Makroionen wurden durch Fremdsalzmessungen gewonnen. Diese stimmten mit den Werten des Zellmodells überein. In konzentrationsabhängigen Messungen des Polyelektrolytsystems mit hoher Ladungsdichte tritt ein Maximum im kleinen Winkelbereich auf, das mit der Zahl der Makromoleküle in Lösung variiert. Die Abhängigkeit des Maximums ist proportional zur dritten Wurzel aus der Konzentration.

Literaturverzeichnis

- Adam, Langer, Stark *Physikalische Chemie und Biophysik*, 2. Auflage, Springer Verlag 1988
- Alfrey, T.; Berg, P. W.; Morawetz, H. *J. Polym. Sci.* **1951**, 7, 543
- Atkins, P. W. *Lehrbuch der physikalischen Chemie* 1. Auflage, Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1990
- Auer, H.E.; Alexandrowicz, Z. *Biopolymers* **1969**, 8, 1
- Barbosa, M.C.; Deserno, M.; Holm, C.; EPL in press
- Beniaminy I.; Deutsch, M. *Comp. Phys. Comm.* **1980**, 21, 271
- Blaul, J.; Wittemann, M.; Ballauff M.; Rehahn M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7077
- Bolze, J.; Hörner, K.D.; Ballauff M. *Langmuir* **1996**, 28, 7429
- Borsali, R.; Nguyen, H.; Pecora, R. *Macromolecules*, **1998**, 31, 1548
- Brodowski, G.; Horvath, A.; Ballauff, M.; Rehahn, M. *Macromolecules* **1996**, 29, 6962
- Casassa, E. F. and Eisenberg, H. *Advan. Protein Chem.* **1964**, 19, 287
- Chang, S.L.; Chen, S.-H.; Rill, L.R.; Lin, J.S. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8025
- Chang, S.L.; Chen, S.-H.; Rill, L.R.; Lin, J.S. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1991**, 84, 409
- Chantler, C.T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 71
- Conway, B.E. *Journal of Solution Chemistry* **1978**, 7, 721
- Cowley, J.M. *Diffraction Physics* Elsevier Science Publishers B.V. 4. Auflage, 1990
- Cromer D.T., Liberman D.A. *Acta Cryst* **1981**, A37, 267
- Dang, T.D.; Bai J.S.; Heberer P.P.; Arnold F.E.; Spry, R.J. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1993**, 31, 1941
- Debye, P.; Menke, H. *Physik Z.* **1930**, 31, 787
- Derian, P.J.; Belloni, L.; Drifford, M. *Europhys. Lett.* **1988**, 7, 243
- Deserno, M.; Holm, Ch.; May, S. *Macromolecules* **2000**, 33, 199
- Deserno, M. *Dissertation* Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Universität Mainz, 2000
- Dingenouts, N.; Ballauff, M. *Acta Polymerica* **1993**, 44, 178
- Dingenouts, N.; Ballauff, M. *Acta Polymerica* **1998**, 49, 178
- Dingenouts, N. *Dissertation* Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 1999
- Dolar, D.; in: *Polyelectrolytes*; Eds.: Sélegny E., Mandel M. Strauss U.P., Reidel, Dordrecht 1974, S.97
- Farmer, B.L.; Chapman, B.R.; Dudis D.S.; Adams, W.W. *Polymer* **1983**, 34, 1588
- Feigin, L.; Svergun, D.; *Structure analysis by small angle x-ray and neutron scattering*, Plenum Press: New York, 1987

Fournet, G. *Bull Soc Franc Minéral Crist* **1951**, 74, 39

Förster, S.; Schmidt, M. *Adv.Polym.Sci.* **1995**, 120, 51

Fuoss, R.M.; Katchalsky, A.; Lifson, S. *S. Proc.Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1951**; 37, 579

Galda, P. *Dissertation* Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 1994

Glatter, O; Zipper, P. *Acta Physica Austriaca* **1975**, 43, 307

Glatter, O. *Data treatment* in Glatter, O.; Kratky, O. (Hrsg.): *Small angle x-ray scattering*, Academic Press: London 1982, Kap 4

Grunder, R. *Dissertation* Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 1993

Guinier, A.; Fournet G.; *Small angle scattering of x-rays*, John Wiley & Sons, New York, 1955

Hansen, J.P. und McDonald, I.R. *Theory of simple liquids*, London, Academic Press 1986

Haubold, H.G.; Gruenhagen, K.; Wagener, M.; Jungbluth, H.; Heer, H.; Pfeil, A.; Rongen, H.; Brandenburg, G.; Moeller, R.; Matzerath, J.; Hiller, P.; Halling, H. *Rev Sci Instr* **1989**, 60,1943

Haubold H.-G. *Jahresbericht 1987/88 Kernforschungsanlage Jülich*

Hickl, P. *Dissertation* Polymerinstitut Universität Karlsruhe 1997

Ise, N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 323

James, R.W., *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Bell, London 1962

Kalvius, G.M. *Physik IV, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH* 1999, 5. Auflage

Kassapidou K.; Jesse W.; Kuil, M.E.; Lapp, A.; Egelhaaf, S.; v.d.Maarel, J.R.C. *Macromolecules* **1997**, 30, 2671

Katchalsky A., Alexandrowicz Z. and Kedem O. *Chemical Physics of Ionic Solutions*, in B. E. Conway, B.E. (eds.): Wiley, New York, 1966

Katchalsky, A. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 26, 327

Koberstein, J. T.; Morra, B.; Stein, R. S. *J. Appl. Cryst.*, **1980**, 13, 34

Lake, J.A. *Acta Cryst.* **1967**, 23, 191

Laue, M. von *Röntgenstrahlinterferenzen* Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main 1960

Le Bret, M., Zimm, B. *Biopolymer* **1984**, 23, 287

MacGillavry, C.H. *International Tables for x-Ray Crystallography* Ed. Ried, G. Birningham, Kynoch Press, 1968, S. 133

Maier, E. E.; Krause, R.; Deggelmann, M.; Hagenbüchle, M.; Weber, R. *Macromolecules* **1992**, 25, 1125

Mandel, M. *Polyelectrolytes* in Mark, F.H.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G., (Eds.); *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2nd Ed., Wiley & Sons: New York, 1988; vol.11, p. 739

Manning G. S. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 924

Marcus, Y. *J. Solution Chem.* **1983**, *12*,4

Milas M.,Rinaudo M., Duplessix R., Borsali R., Lindner P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3119

Müller, K. in Glatter, O.; Kratky, O. (Hrsg.): *Small angle x-ray scattering*, Academic Press: London 1982, Kap. 7

Nordholm, S., *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 302

Oozawa F. *Polyelectrolytes* Marcel Dekker, Inc.: New York, 1971

Oppermann, W. *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 927

Penfold R.; Nordholm S.; Jönsson B.; Woodward C.E. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*,1915

Porod, G. *Kolloid-Z.* **1952**, *125*, 51

Rawiso, M.; Duplessix, R.; Picot, C. *Macromolecules* **1987**, *20*, 630

Rayleigh L. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1911**, *A84*, 25

Rehahn, M.; Schlüter, A.-D.; Wegener, G. *Polymer* **1989**, *30*, 1060

Ruland, W. *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 70

Schelten J.; Hossfeld, F. *J. Appl. Cryst.* **1971**, *4*, 210

Schulz, S.F.; Maier E. E.; Weber R. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 7

Schweizer, K.S.; Curro, J.G. *Adv Polym Sci* **1994**, *116*, 319

Seelenmeyer, S. *Dissertation* Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2000

Shew, C.-Y.; Yethiraj A. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, *12*, 5162

Shih, L.B.; Sheu E.Y.; Chen, S.H. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1387-1391

Stabinger H.; Kratky O. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1655

Stabinger H.; Kratky O. *Gebrauchsanleitung Kratky-Kompakt Kleinwinkelsystem*, Graz, 1984

Strobl, G.R. *Acta Cryst. A* **1970**, *26*, 367

Stuhrmann, H. B.; Kirste, R. G. *Zr. Phys. Chem. N.F.* **1967**, *56*, 334

Stuhrmann, H.B. *Adv Polym Sci* **1985**, *67*, 123

Sumaru, K.; Matsuoka, H.;Yamaoka,H.; Wignall, G.D. *Phys.Rev. E* **1996**, *53*, 1744

Van der Maarel, J.R.C.; Groot, L.C.A.; Mandel M.; Jesse W.; Jannink G.; Rodriguez V. *J. Phys. II France*, **1992**, *2*, 109-122

Vanhee, S.; Rulkens, R.; Lehmann, U.; Rosenauer C.; Schulze M.; Köhler W.; Wegener, G. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5136

Wang, L.; Bloomfield V. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5791

Weast, R.C. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 63. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 1982

Weill, G. *J. Phys. (France)* **1989**, 49, 1049

Williams, C.E. *Conf. Proc. Ital. Phys. Soc.* **1990**, 25. Eur. Conf. Prog. X-Ray Synchrotron Radiat. Res. 2nd 1989

Wittmann, M. *Dissertation* Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH), 2000

Wittmann, M.; Rehahn, M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1998**, 623

Wu, C.F.; Chen, S.H.; Shih, L.B.; Lin, J.S. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 645

Zernicke, F. und Prins, J.A. *Z. Physik* **1927**, 41, 184

Anhang

Berechnung des energieabhängigen Einteilchenformfaktors für ein zylinderförmiges Objekt

Nach Gleichung 3.30 ist die Streuamplitude eines Zylinders gegeben durch

$$F(q, \alpha) = L \frac{\sin(q\alpha L / 2)}{q\alpha L / 2} \int_0^\infty \Delta\rho(r_c) J_0[qr_c(1-\alpha^2)^{1/2}] 2\pi r_c dr_c$$

$$= F_L(q, \alpha) \int_0^\infty \Delta\rho(r_c) J_0[qr_c(1-\alpha^2)^{1/2}] 2\pi r_c dr_c$$

Die Exzeßelektronendichte unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit des Atomformfaktors ist nach Gleichung 6.1

$$\Delta\rho(r_c) = \begin{cases} \Delta\rho_{rod} & 0 \leq r_c \leq a \\ n(r_c) \cdot (f_0 + f' + i \cdot f'') - \rho_0 V_0 & a < r_c \leq R_0 \\ 0 & r_c > R_0 \end{cases}$$

Einsetzen von Gleichung 6.1 in Gleichung 3.30 und Aufspalten der Amplitude in einen energieabhängigen und einen energieunabhängigen Anteil ergibt für $F(q, \alpha)$

$$F(q, \alpha) = F_L(q, \alpha) \left[\int_0^a \Delta\rho_{rod} r_c J_0(\dots) dr_c + \int_a^{R_0} \Delta f_{0,ion} n(r_c) r_c J_0(\dots) dr_c + \int_a^{R_0} (f' n(r_c) + i f'' n(r_c)) r_c J_0(\dots) dr_c \right]$$

Nach Substitution [Stuhrmann 1985] mit

$$U(r_c) = u(r_c) + f' v(r_c)$$

$$V(r_c) = f'' v(r_c)$$

erhält man für $u(r_c)$ und $v(r_c)$

$$u(r_c) = \int_0^a \Delta \rho_{rod} r_c J_0(...) dr_c + \int_a^{R_0} (\Delta f_{0,ion} + f') n(r_c) r_c J_0(...) dr_c = F_{cr} [\Delta \rho_0(r_c), q, \alpha]$$

$$v(r_c) = \int_a^{R_0} n(r_c) r_c J_0(...) dr_c = F_{cr} [n(r_c), q, \alpha]$$

Aus den Amplituden $F(q, \alpha)$ und $F^*(q, \alpha)$ berechnet sich die Streuintensität eines Zylinders mit der Orientierung α :

$$\begin{aligned} F(q, \alpha) &= F_l(q, \alpha) [U(r_c) + iV(r_c)] \\ F^*(q, \alpha) &= F_l(q, \alpha) [U(r_c) - iV(r_c)] \\ F(q, \alpha) F^*(q, \alpha) &= F_l(q, \alpha)^2 [U(r_c) + iV(r_c)] [U(r_c) - iV(r_c)] \\ &= F_l(q, \alpha)^2 [U^2(r_c) + V^2(r_c)] \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} U^2(r_c) &= (u(r_c) + f'v(r_c))^2 = u^2(r_c) + 2u(r_c)v(r_c)f' + f'^2 v^2(r_c) \\ V^2(r_c) &= f''^2 v^2(r_c) \end{aligned}$$

Nachdem Einsetzen von $u(r_c)$ und $v(r_c)$ in $U^2(r_c)$ und $V^2(r_c)$ gelangt man zu Gleichung 6.3

$$\begin{aligned} F(q, \alpha) F^*(q, \alpha) &= L \frac{\sin(q\alpha L / 2)}{q\alpha L / 2} \cdot (F_{cr}^2 [\Delta \rho_0(r_c), q, \alpha] \\ &+ 2f' F_{cr} [\Delta \rho_0(r_c), q, \alpha] F_{cr} [n(r_c), q, \alpha] + (f'^2 + f''^2) F_{cr}^2 [n(r_c), q, \alpha]) \end{aligned}$$

„*Synthesis and solution properties of rodlike polyelectrolytes*“

Witte mann M., Kelch S., Blaul J., Hickl P., Guillaume B., Brodowski G., Horvath A., Ballauff M., Rehahn M. *Macromol. Symp.* **1999**, 142,45-59.

„*Investigation of rodlike polyelectrolytes in solution by small angle x-ray scattering*“

Guillaume B., Blaul J., Witte mann M., Rehahn M. Ballauff M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, 12, A245-A251.

„*Correlation of counterions with rodlike macroions as assessed by anomalous small angle X-ray scattering*“

Guillaume B., Ballauff M., Goerigk G., Witte mann M., Rehahn M. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 829-835.

„*The distribution around synthetic rodlike polyelectrolytes in solution: a study by small angle x-ray scattering and by anomalous small angle x-ray scattering*“

Guillaume B., Blaul J., Ballauff M., Witte mann M., Rehahn M., Goerigk G. eingereicht.

Lebenslauf

Zur Person

Birgit Guillaume

geboren am 21. April 1972 in Heilbronn am Neckar

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

Schul Ausbildung

09/78 - 07/82

Neuberg-Grundschule Neckarsulm

09/82 - 06/91

Albert-Schweitzer-Gymnasium Neckarsulm

06/91

Abitur

Studium

10/91 - 09/97

Studium der Chemie, Universität Karlsruhe (TH)

07/94

Vordiplom

09/95 - 03/96

Chemiestudium an der Ecole Supérieure de Chimie
Physique Electronique de Lyon

03/97

Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Ballauff

Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH)

Untersuchung der Lösungseigenschaften von Polyelektrolyten mit Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung

09/97

Dipl. Chemikerin

Promotion

11/97-05/01

Doktorarbeit bei Prof. Dr. M. Ballauff

Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH)

Strukturuntersuchung an kettensteifen Polyelektrolyten mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung

Berufserfahrung

11/97-05/01

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Polymer-Institut, Universität Karlsruhe (TH)

